



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт
фундаментального
образования**

**В. В. ВАЙТНЕР
Е. А. НИКОНЕНКО**

ХИМИЯ

Учебное пособие



Министерство образования и науки Российской Федерации

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

В. В. Вайтнер, Е. А. Никоненко

ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Рекомендовано для бакалавров различных специальностей,
изучающих дисциплину «Химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2016

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

В14

Рецензенты:

канд. техн. наук, доц. *Е. В. Гайнуллина* (зав. кафедрой химии и процессов горения УрИ ГПС МЧС России);

канд. хим. наук, старш. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН *Э. Г. Вовкотруб*

Научный редактор — д-р хим. наук., проф. *М. Г. Иванов*

На обложке использовано изображение с сайта cgz.sumy.ua

Вайтнер, В. В.

В14 Химия : учебное пособие / В. В. Вайтнер, Е. А. Никоненко. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 132 с.

ISBN 978-5-7996-1780-6

Пособие содержит теоретический материал, примеры решения и оформления заданий и контрольные задания по основным разделам курса химии. Также в пособии приведены необходимые справочные материалы.

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

Учебное издание

Вайтнер Виталий Владимирович, **Никоненко** Евгения Алексеевна

ХИМИЯ

Подписано в печать 30.05.2016. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.

Плоская печать. Усл. печ. л. 7.7. Уч.-изд. л. 6.5. Тираж 100 экз. Заказ 193.

Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ

620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5

Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41

E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ

620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4

Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13

E-mail: press-urfu@mail.ru

ISBN 978-5-7996-1780-6

© Уральский федеральный
университет, 2016

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Основной вид занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебным материалом. При подготовке к занятиям и решению контрольной работы студентам рекомендуется изучить теоретический материал в соответствии с литературным источниками, приведенными в перечне литературы в конце пособия. Кратко изложенные теоретические введения в каждой главе направлены на повторение изученного теоретического материала и помощь студентам при подготовке к выполнению контрольных заданий.

Каждый раздел содержит примеры решения и оформления заданий, с подробными объяснениями наиболее сложных моментов, с которыми студенты сталкиваются при выполнении контрольной работы.

Номер варианта задания контрольной работы* по каждому разделу соответствует *последним двум цифрам номера зачетной книжки* (или студенческого билета).

Вариант задания	№ варианта	Вариант задания	№ варианта
1	01, 31, 61, 91	16	16, 46, 76
2	02, 32, 62, 92	17	17, 47, 77
3	03, 33, 63, 93	18	18, 48, 78
4	04, 34, 64, 94	19	19, 49, 79
5	05, 35, 65, 95	20	20, 50, 80
6	06, 36, 66, 96	21	21, 51, 81
7	07, 37, 67, 97	22	22, 52, 82
8	08, 38, 68, 98	23	23, 53, 83
9	09, 39, 69, 99	24	24, 54, 84
10	10, 40, 70, 00	25	25, 55, 85
11	11, 41, 71	26	26, 56, 86

* Контрольную работу студенты оформляют в тетради и сдают для регистрации в деканат. На титульном листе необходимо указать фамилию, имя, отчество, номер группы, номер варианта, название специальности. При оформлении обязательно приводятся условия заданий. В период экзаменационной сессии студенты посещают лекции, выполняют лабораторный практикум, сдают зачет или экзамен. К лабораторному практикуму допускаются студенты, сдавшие домашнюю контрольную работу (последний срок сдачи – 1 декабря).

Вариант задания	№ варианта	Вариант задания	№ варианта
12	12, 42, 72	27	27, 57, 87
13	13, 43, 73	28	28, 58, 88
14	14, 44, 74	29	29, 59, 89
15	15, 45, 75	30	30, 60, 90

1. СТРОЕНИЕ АТОМА

1.1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ АТОМА

Атом – наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства.

Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. В состав ядра входят положительно заряженные протоны (p) и нейтральные частицы – нейтроны (n).

Атом электронейтрален, а его масса практически равна массе ядра, т. е. сумме масс протонов и нейтронов.

Свойства ядра определяются его составом – числом протонов и нейтронов. Число протонов в ядре характеризует его заряд и принадлежность атома данному химическому элементу.

Химическим элементом называют совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Массовое число атома (A) равно количеству протонов Z и нейтронов N , входящих в состав ядра:

$$A = Z + N.$$

Массовое число и заряд ядра атомов в единицах элементарного заряда обозначают соответственно верхним и нижним индексами слева у символа химического элемента, ${}^A_Z\text{Э}$, например ${}^{23}_{11}\text{Na}$. Атомы с одинаковым числом протонов, но разным количеством нейтронов называют *изотопами*. Пример: ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ($20p, 20n$) и ${}^{42}_{20}\text{Ca}$ ($20p, 22n$).

Химические свойства элементов определяются количеством и состоянием электронов в атоме. Количество электронов в атоме равно заряду ядра.

Понятие «состояние электрона» означает его энергию и местоположение. Согласно квантово-механическому подходу к описанию состояния микрочастиц, для них невозможно одновременно определить скорость и положение. Квантовая механика заменяет классическое понятие точного нахождения микрочастицы, в том числе электрона, понятием статистической вероятности нахождения в данной точке пространства.

Области пространства, в которых вероятность пребывания электрона наиболее высока, называют атомными орбиталями (АО).

Каждой атомной орбитали соответствует определенная энергия. Энергия АО – это энергия электрона, находящегося на этой орбитали. Атомные орбитали характеризуют набором трех квантовых чисел.

1.2. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Главное квантовое число (n) характеризует энергию орбитали в зависимости от расстояния до ядра.

Главное квантовое число принимает целочисленные значения: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ Электроны, имеющие одинаковое значение n , составляют энергетический уровень. Чем больше n , тем выше энергия орбитали.

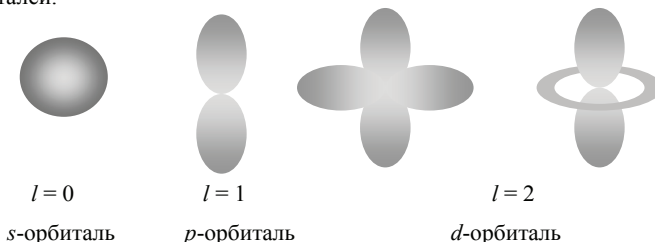
Орбитальное квантовое число (l) характеризует форму орбитали.

Орбитальное квантовое число принимает целочисленные значения $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$. Каждый энергетический уровень состоит из подуровней с одинаковым значением орбитального квантового числа.

Подуровни имеют буквенные обозначения.

Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3
Обозначение подуровня	s	p	d	f

Каждому подуровню соответствует определенная форма атомных орбиталей.



Число подуровней в каждом из первых четырех энергетических уровней и их условные обозначения приведены в таблице.

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Обозначение подуровня
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

Количество энергетических подуровней равно номеру энергетического уровня.

Магнитное квантовое число (m) характеризует ориентацию орбитали в пространстве.

Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-l$ до l , включая ноль, и определяет число орбиталей определенного подуровня.

Орбитальное квантовое число l	Магнитное квантовое число m_l
0	0 (одно значение)
1	-1, 0, 1 (три значения)
2	-2, -1, 0, 1, 2 (пять значений)
3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 (семь значений)

В соответствии с числом значений m в s -подуровне ($l = 0$) имеется одна орбиталь, в p -подуровне ($l = 1$) – три, в d -подуровне – пять, в f -подуровне – семь, т. е. число орбиталей в подуровне (с данным значением l) равно $(2l + 1)$.

Условно атомные орбитали изображают в виде квантовых ячеек:

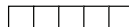
для s -подуровня одна квантовая ячейка



для p -подуровня – три



для d -подуровня – пять и т. д.



Три квантовых числа однозначно характеризуют атомную орбиталь. Каждый электрон также характеризуется спиновым квантовым числом m_s (спином), связанным с собственным моментом движения электрона. Оно может принимать только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Электроны с разными (антипараллельными или противоположными) спинами обозначают стрелками, направленными в разные стороны: \uparrow и \downarrow .

Состояние электрона в атоме полностью характеризуется четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l и m_s .

1.3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ

Заполнение энергетических уровней электронами происходит в соответствии с принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Гунда.

Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Из принципа Паули следует, что каждая атомная орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами с антипараллельными спинами.

Связь между квантовыми числами, числом атомных орбиталей, максимальным числом электронов на подуровнях и энергетических уровнях представлена в виде таблицы.

n	l	m_l	Число АО	Обозначение АО	Максимальное число электронов	
					на энерг. подуровне	на энерг. уровне
1	0	0	1	1s	2	2
2	0	0	1	2s	2	8
	1	-1; 0; +1	3	2p	6	
3	0	0	1	3s	2	18
	1	-1; 0; +1	3	3p	6	
	2	-2; -1; 0; +1; +2	5	3d	10	
4	0	0	1	4s	2	32
	1	-1; 0; +1	3	4p	6	
	2	-2; -1; 0; +1; +2	5	4d	10	
	3	-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3	7	4f	14	

Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется по формуле $N_{\max} = 2n^2$.

Принцип наименьшей энергии: электроны заполняют атомные орбитали в порядке повышения энергии орбиталей.

Расположение атомных орбиталей в порядке повышения энергии имеет вид:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p \dots$$

Последовательность заполнения атомных орбиталей электронами подчиняется *правилу Клечковского*.

Заполнение подуровней электронами происходит в порядке возрастания сумм $(n + l)$. Если для двух подуровней сумма $(n + l)$ одинакова, то первым заполняется подуровень с меньшим значением n .

Значения сумм главного и орбитального квантовых чисел для ряда подуровней приведены в таблице.

Значения квантовых чисел	Обозначение подуровня									
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
n	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
$n+l$	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7

Порядок заполнения атомных орбиталей данного подуровня электронами подчиняется *правилу Гунда*.

В пределах определенного подуровня электроны располагаются таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным.

Иными словами, заполнение атомных орбиталей данного подуровня начинается одиночными электронами с одинаковыми спинами. После того как одиночные электроны займут все орбитали данного подуровня, орбитали заполняются вторыми электронами с противоположными спинами. На схеме ниже приведен пример распределения трех и четырех электронов на p -подуровне.



1.4. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Современная формулировка периодического закона Д. И. Менделеева: свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов элементов.

Периодическая система элементов является графическим выражением периодического закона. Химические элементы расположены в семи периодах (три из них – малые, четыре – большие) и восьми группах. Группы разделены на подгруппы: *главные* (А), образованные элементами малых и больших периодов, и *побочные* (Б), в которые входят только элементы больших периодов.

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням, подуровням и орбиталям называют электронной структурой атома элемента. При составлении электронных формул атомов учитывают положение элементов в периодической системе:

- порядковый номер элемента равен общему числу электронов в атоме;
- номер периода равен числу энергетических уровней;
- номер группы, за редкими исключениями, равен числу валентных электронов (электронов, которые могут участвовать в образовании химической связи).

1.5. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ И ОФОРМЛЕНИЯ ЗАДАНИЙ

Пример 1. Укажите значения главного и орбитального квантовых чисел заданных подуровней, рассчитайте последовательность их заполнения в соответствии с правилами Клечковского: $5p$, $7p$, $7s$.

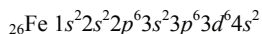
	$5p$	$7p$	$7s$
Значение n	5	7	7
Значение l	1	1	0
Сумма $(n+l)$	6	8	7

Последовательность заполнения: $5p$, $7s$, $7p$.

Пример 2. Для химических элементов:

- напишите электронную формулу атома;
- распределите валентные электроны по квантовым ячейкам.

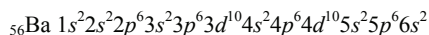
${}_{26}\text{Fe}$ – 4-й период, VIII группа, побочная подгруппа:



Валентные электроны: $3d^6$ $4s^2$



${}_{56}\text{Ba}$ – 6-й период, II группа, главная подгруппа.

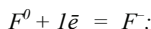


Валентные электроны: $6s^2$



Пример 3. Напишите электронные формулы ионов F^- , Sn^{2+} .

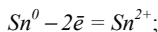
При образовании отрицательно заряженного иона нейтральный атом элемента принимает электроны:



электронная формула атома ${}_{9}\text{F } 1s^2 2s^2 2p^5$;

электронная формула иона $\text{F}^- 1s^2 2s^2 2p^6$.

При образовании положительно заряженного иона нейтральный атом элемента отдает электроны:

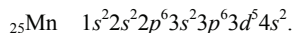


электронная формула атома ${}_{50}\text{Sn } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$;

электронная формула иона $\text{Sn}^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^0$.

Пример 4. По распределению валентных электронов $3d^5 4s^2$ определите элемент и напишите его электронную формулу.

Элемент находится в 4-м периоде, VII группе, побочной (В) подгруппе.



1.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Укажите значения главного и орбитального квантовых чисел данных подуровней, рассчитайте последовательность их заполнения в соответствии с правилом Клечковского.

1	$3d; 4s; 4d$	11	$6p; 5d; 5f$	21	$3s; 4p; 4f$
2	$6s; 4f; 3p$	12	$6s; 4d; 7s$	22	$1s; 4p; 3s$
3	$5s; 4f; 2p$	13	$6p; 5p; 4d$	23	$7s; 5f; 3d$
4	$5s; 3d; 6p$	14	$5f; 7p; 5d$	24	$4s; 6p; 4d$
5	$4d; 1s; 5p$	15	$3d; 5p; 4d$	25	$2s; 6p; 3p$
6	$3p; 4s; 4d$	16	$7s; 3s; 4f$	26	$7s; 5p; 5f$
7	$6d; 5d; 7p$	17	$5p; 7p; 3d$	27	$2p; 5s; 7s$
8	$2p; 3d; 4s$	18	$4f; 6p; 4d$	28	$4f; 5s; 6d$
9	$4f; 6p; 4d$	19	$5f; 6p; 2s$	29	$2p; 4s; 3p$
10	$5s; 4s; 2p$	20	$2p; 5s; 3d$	30	$2s; 3d; 5s$

2. Напишите полные электронные формулы атомов элементов, отметьте валентные электроны и составьте электронно-графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей.

1	3; 83	11	17; 51	21	27; 38
2	5; 50	12	14; 45	22	26; 37
3	9; 48	13	12; 77	23	21; 56
4	7; 73	14	11; 53	24	28; 34
5	6; 75	15	10; 24	25	36; 80
6	16; 72	16	18; 40	26	30; 54
7	4; 74	17	2; 82	27	29; 81
8	13; 76	18	22; 43	28	31; 51
9	23; 39	19	20; 52	29	14; 52
10	15; 49	20	19; 55	30	6; 73

3. Напишите полные электронные формулы ионов.

1	Ni^{2+}	11	Cl^-	21	Hg^{2+}
2	Cu^{2+}	12	Sn^{2+}	22	Ba^{2+}
3	Zn^{2+}	13	Pb^{2+}	23	Rb^+
4	Bi^{3+}	14	S^{2-}	24	Ni^{3+}
5	Fe^{3+}	15	Co^{2+}	25	V^{3+}
6	I^-	16	Br^-	26	Pt^{2+}
7	Cd^{2+}	17	In^{3+}	27	Mo^{2+}
8	Sr^{2+}	18	V^{2+}	28	Fe^{2+}
9	Cs^+	19	W^{3+}	29	Sn^{4+}
10	Cr^{3+}	20	Ag^+	30	Cu^+

4. По распределению валентных электронов определите элемент и напишите полную электронную формулу.

1	$5s^25p^2$	11	$3d^74s^2$	21	$4s^24p^1$
2	$3d^24s^2$	12	$3d^84s^2$	22	$3d^64s^2$
3	$3d^34s^2$	13	$4d^55s^2$	23	$5d^46s^2$
4	$4s^24p^3$	14	$3d^54s^1$	24	$3d^{10}4s^1$
5	$5s^25p^1$	15	$4s^24p^5$	25	$3s^23p^3$
6	$3d^{10}4s^2$	16	$5s^25p^5$	26	$4s^24p^2$
7	$4d^15s^2$	17	$3d^14s^2$	27	$3s^23p^4$
8	$4d^25s^2$	18	$4s^24p^6$	28	$4s^24p^5$
9	$4d^{10}5s^2$	19	$4d^{10}5s^1$	29	$5s^25p^3$
10	$5s^25p^3$	20	$5d^26s^2$	30	$5d^36s^2$

2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика – наука, изучающая энергетические эффекты химических реакций.

Объектами изучения химической термодинамики являются разнообразные системы.

Система – часть пространства, содержащая одно или несколько веществ, отделенная от внешней среды реальной или воображаемой границей.

По характеру взаимодействия с внешней средой выделяют три типа систем:

- *открытая* – система, для которой возможен обмен веществом и энергией с внешней средой;
- *закрытая* – система, для которой исключен обмен веществом и возможен обмен энергией с внешней средой;
- *изолированная* – система, для которой исключен обмен веществом и энергией с внешней средой.

В термодинамике для описания состояния систем используют ряд термодинамических функций: U – внутренняя энергия; H – энтальпия; S – энтропия; G – энергия Гиббса.

2.2. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Внутренняя энергия (U) – сумма кинетической энергии движения и потенциальной энергии взаимодействия структурных единиц (молекул, атомов, ядер, электронов и др.) в системе.

Во внутреннюю энергию системы не входят кинетическая и потенциальная энергия системы в целом.

Внутренняя энергия системы зависит от ее природы, агрегатного состояния и массы образующих систему веществ, температуры. Единица измерения – кДж.

Определение абсолютного значения внутренней энергии системы невозможно, так как невозможен количественный учет всех составляющих. В ходе химических реакций происходит изменение внутренней энергии системы. Его можно определить, пользуясь *первым началом термодинамики*.

Изменение внутренней энергии закрытой системы определяется количеством переданной теплоты и совершенной работой.

Соответствующее математическое выражение имеет вид

$$\Delta U = Q - A,$$

где ΔU – изменение внутренней энергии;

Q – теплота;

A – работа.

2.3. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ЭНТАЛЬПИЯ

В ходе химической реакции за счет изменения внутренней энергии может выделяться или поглощаться теплота и совершаться работа.

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате химической реакции, называют ее тепловым эффектом.

Единица измерения тепловых эффектов – кДж.

В соответствии с первым началом термодинамики,

$$Q = \Delta U + A.$$

В большинстве химических реакций единственным видом работы, которая совершается системой, является работа расширения

$$A = p\Delta V,$$

где p – давление;

ΔV – изменение объема системы.

Тогда количество теплоты

$$Q = \Delta U + p\Delta V.$$

Для изохорных процессов (протекающих при постоянном объеме)

$$\Delta V = 0, \quad A = p\Delta V = 0,$$

$$Q_V = \Delta U.$$

Тепловой эффект изохорного процесса (Q_V) равен изменению внутренней энергии системы.

Для изобарных процессов (протекающих при постоянном давлении)

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

При переходе системы в ходе химической реакции из состояния 1 в состояние 2:

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_2 - U_1, & \Delta V &= V_2 - V_1, \\ Q_p &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).\end{aligned}$$

В термодинамике введена функция состояния H – энтальпия, связанная с внутренней энергией и параметрами системы.

Математическое определение энтальпии:

$$H = U + pV.$$

Таким образом,

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении (Q_p) равен изменению энтальпии.

Большинство химических реакций проходит в условиях постоянства давления, тепловые эффекты выражают величиной ΔH , которую называют энтальпией химической реакции.

2.4. ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИИ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций.

В соответствии с тепловыми эффектами, реакции можно разделить на две группы:

- *экзотермические* – идут с выделением теплоты ($\Delta H < 0$);
- *эндотермические* – идут с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$).

Уравнения химических реакций, записанные с указанием значения энтальпии ΔH (кДж) и агрегатного состояния участвующих в реакции веществ, называют *термохимическими уравнениями*.

Как правило, значение энтальпии химической реакции указывают для стандартных условий.

Стандартные условия:

- участвующие в реакции вещества чистые,
- температура – 298 К,
- парциальные давления газов или атмосферное давление – $1,013 \cdot 10^5$ Па,
- концентрация частиц для реакций в растворах – 1 моль/л.

Термодинамические величины, определенные для стандартных условий, отмечают надстрочным индексом «0» (например, ΔH^0).

Примеры термохимических уравнений:

эндотермическая реакция $\text{CaCO}_{3(\text{к})} = \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$, $\Delta H^0 = 178$ кДж;

экзотермическая реакция $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, $\Delta H^0 = -92$ кДж.

В справочных таблицах термодинамических величин приводят не энтальпии конкретных реакций, а стандартные энтальпии образования веществ.

Энтальпией образования вещества называют энтальпию реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях.

Из определения следует, что *энтальпии образования простых веществ равны нулю*. В обозначении энтальпии образования вещества, как правило, указывают его формулу, например $\Delta H_{\text{обр NH}_{3(\text{г})}}^0$. Индекс «обр» можно не записывать: $\Delta H_{\text{NH}_{3(\text{г})}}^0$.

Используя справочные значения энтальпий образования веществ, можно рассчитать энтальпию любой химической реакции на основании закона Гесса.

2.5. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ. ЗАКОН ГЕССА

Основной закон термохимии установлен Г. И. Гессом (1840 г.).

Энтальпии реакций, протекающих при постоянном давлении или при постоянном объеме, не зависят от пути протекания процесса (то есть от

характера и числа промежуточных стадий), а определяются лишь начальным и конечным состояниями системы.

Проиллюстрировать закон Гесса можно на примере реакции образования оксида углерода (IV):



Эта же реакция может осуществляться другим путем, с образованием промежуточного продукта – оксида углерода (II):

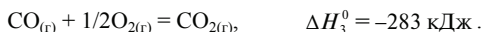
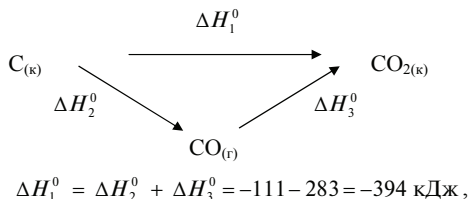


Схема химических реакций



т. е. энтальпия реакции, протекающей разными путями, одинакова.

При проведении термохимических расчетов пользуются следствиями закона Гесса.

Следствие 1. Энтальпия реакции равна разности сумм энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Стандартная энтальпия реакции

$$\Delta H^0 = n_{\text{прод}} \Delta H_{\text{обр.прод}}^0 - n_{\text{исх}} \Delta H_{\text{обр.исх}}^0,$$

где $\Delta H_{\text{обр.исх}}^0$, $\Delta H_{\text{обр.прод}}^0$ – стандартные энтальпии образования исходных веществ и продуктов реакции;

$n_{\text{прод}}$, $n_{\text{исх}}$ – стехиометрические коэффициенты (коэффициенты в уравнении реакции).

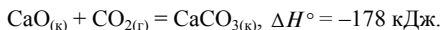
Таким образом, стандартную энтальпию любой реакции можно рассчитать по имеющимся в таблицах термодинамических величин стандартным энтальпиям образования веществ.

Следствие 2. Энтальпия прямой реакции равна по модулю и противоположна по знаку энтальпии обратной реакции.

К примеру, термохимическое уравнение реакции разложения карбоната кальция



Обратной реакции соответствует термохимическое уравнение



2.6. ЭНТРОПИЯ

Одним из основных вопросов при изучении закономерностей химических процессов является вопрос о направлении самопроизвольных реакций.

Большинство реакций в природе – экзотермические: горение, коррозия металлов и другие. Тем не менее, использовать величину ΔH для оценки возможности прохождения реакции нельзя. Известны самопроизвольные эндотермические процессы (реакции растворения многих веществ) или процессы, не сопровождающиеся тепловыми эффектами (смешение газов). Движущей силой таких процессов является стремление системы достичь более неупорядоченного состояния.

Мера неупорядоченности системы – энтропия.

Энтропия – функция, изменение которой равно отношению теплоты, поглощенной системой, к абсолютной температуре:

$$\Delta S = \frac{Q}{T},$$

где Q – количество теплоты, получаемое системой при температуре T .

Отсюда следует, что подведенная при постоянной температуре теплота расходуется на увеличение энтропии.

Энтропию измеряют в Дж/(моль·К). Энтропия зависит от природы веществ, агрегатного состояния, температуры, давления. В таблицах

термодинамических величин приводят значения стандартных энтропий веществ (или S^0). *Стандартная энтропия простых веществ не равна нулю.*

Энтропия возрастает при нагревании, плавлении, сублимации, испарении, реакциях с увеличением количества газообразных веществ, растворении веществ и других процессах, сопровождающихся ростом неупорядоченности. Процессы, связанные с увеличением упорядоченности, – охлаждение, кристаллизация, конденсация, реакции с уменьшением количества газообразных веществ характеризуются уменьшением энтропии.

Изменение энтропии в ходе химической реакции в стандартных условиях ΔS^0 рассчитывают аналогично значению ΔH^0 :

$$\Delta S^0 = \sum n_{\text{прод}} S_{\text{прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} S_{\text{исх}}^0,$$

где $S_{\text{исх}}^0$, $S_{\text{прод}}^0$ – стандартные энтропии исходных веществ и продуктов реакции;

$n_{\text{прод}}$, $n_{\text{исх}}$ – стехиометрические коэффициенты.

2.7. ЭНЕРГИЯ ГИББСА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ПРОХОЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Осуществление химических реакций определяется совместным действием двух факторов: стремления системы к снижению энергии и к возрастанию энтропии. Для их оценки используют величины ΔH и ΔS , которые в термодинамике связаны соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ при } p, T = \text{const}.$$

Величина G – энергия Гиббса, термодинамическая функция, имеющая математическое определение:

$$G = H - TS \text{ при } p, T = \text{const}.$$

Величину ΔG используют для оценки возможности самопроизвольного прохождения химических реакций.

В закрытой системе при постоянной температуре и давлении возможны только такие самопроизвольные процессы, в ходе которых энергия Гиббса уменьшается ($\Delta G < 0$).

Процессы, отвечающие условию $\Delta G < 0$, называют *термодинамически возможными*. Значение $\Delta G > 0$ соответствует термодинамически невозможным процессам.

Для *обратимых* химических процессов:

если $\Delta G < 0$ – возможна самопроизвольная прямая реакция;

если $\Delta G > 0$ – возможна самопроизвольная обратная реакция;

значение $\Delta G = 0$ соответствует состоянию химического равновесия.

Особенности терминологии таковы, что величину ΔG – изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции – чаще называют *энергией Гиббса химической реакции*. Величина ΔG зависит от природы и агрегатного состояния участвующих в реакции веществ, давления, температуры. Единица измерения ΔG – кДж.

В таблицах термодинамических величин приводят значения энергии Гиббса образования химических веществ в стандартных условиях $\Delta G_{\text{обр}}^0$.

Энергией Гиббса образования называют энергию Гиббса реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях.

Энергии Гиббса образования простых веществ равны нулю. Стандартную энергию Гиббса реакции ΔG^0 по справочным данным можно рассчитать двумя способами.

Способ 1. Значение ΔG^0 рассчитывают по стандартным энергиям Гиббса образования химических веществ:

$$\Delta G^0 = \sum n_{\text{прод}} \Delta G_{\text{обр.прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} \Delta G_{\text{обр.исх}}^0,$$

где $\Delta G_{\text{обр.исх}}^0$, $\Delta G_{\text{обр.прод}}^0$ – стандартные энергии Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции;

$n_{\text{прод}}$, $n_{\text{исх}}$ – стехиометрические коэффициенты.

Способ 2. Значение ΔG^0 рассчитывают по значениям стандартных энтальпий образования $\Delta H_{\text{обр}}^0$ и стандартных энтропий веществ S^0 .

Стандартная энтальпия реакции:

$$\Delta H^0 = \sum n_{\text{прод}} \Delta H_{\text{обр.прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{\text{обр.исх}}^0,$$

стандартное изменение энтропии:

$$\Delta S^0 = \sum n_{\text{прод}} S_{\text{прод}}^0 - \sum n_{\text{исх}} S_{\text{исх}}^0.$$

Стандартную энергию Гиббса реакции находят подстановкой величин ΔH^0 , ΔS^0 и $T = 298 \text{ K}$ в уравнение

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0.$$

Расчетное значение ΔG^0 позволяет сделать вывод о термодинамической возможности процесса *в стандартных условиях*:

$\Delta G^0 < 0$ – реакция термодинамически возможна;

$\Delta G^0 > 0$ – реакция термодинамически невозможна.

2.8. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Проанализируем зависимость энергии Гиббса химической реакции от температуры, $\Delta G = f(T)$.

Для произвольной температуры T можно записать выражение

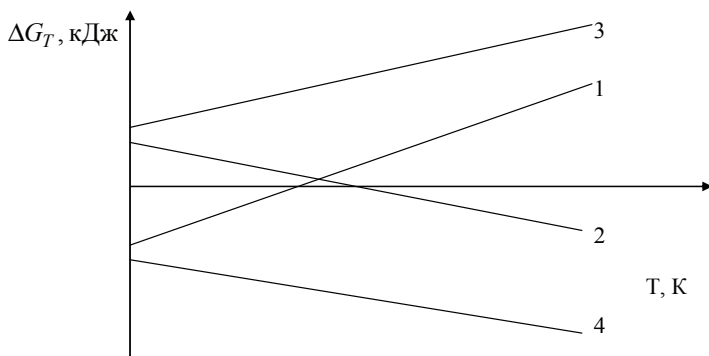
$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T,$$

в которое входят значения функций при температуре T . Если пренебречь зависимостями величин ΔH и ΔS от температуры, уравнение принимает вид

$$\Delta G_T \approx \Delta H - T \Delta S$$

и является уравнением прямой в координатах $(T - \Delta G_T)$.

Возможны четыре варианта расположения прямой по отношению к осям координат в зависимости от знаков ΔH и ΔS .



1. $\Delta H < 0, \Delta S < 0$. Экзотермические реакции, сопровождающиеся уменьшением энтропии, термодинамически возможны при низких температурах, при высоких температурах возможны обратные реакции.

Пример реакции: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

2. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$. Эндотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, термодинамически возможны при высоких температурах, при низких температурах возможны обратные реакции.

Пример реакции: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

3. $\Delta H > 0, \Delta S < 0$. Значение $\Delta G > 0$ во всем диапазоне температур, т. е. эндотермические реакции, сопровождающиеся уменьшением энтропии, при любых температурах термодинамически невозможны.

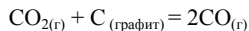
Пример реакции: $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

4. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$. Значение $\Delta G < 0$ во всем диапазоне температур, т. е. экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, при любых температурах термодинамически возможны.

Пример реакции: $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$

2.9. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ

Пренебрегая температурной зависимостью, вычислить стандартные изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса в реакции



Определить температуру, при которой устанавливается химическое равновесие реакции, и сделать вывод о термодинамической возможности протекания реакции в прямом направлении.

Решение

1. Произведем расчет стандартного изменения энтальпии реакции:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{х.р}}^0 &= \sum n\Delta H_{\text{обр.прод}}^0 - \sum m\Delta H_{\text{обр.исх}}^0 = \\ &= 2 \cdot \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}) - (\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}_2) + \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{C})) = \\ &= 2 \cdot (-110,5) - (-393,5 + 0) = 172,5 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

$\Delta H_{\text{х.р}}^0 > 0$ – реакция эндотермическая.

2. Стандартное изменение энтропии реакции равно:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{х.р}}^0 &= \sum nS_{\text{прод}}^0 - \sum mS_{\text{исх}}^0 = \\ &= 2 \cdot S^0(\text{CO}) - (S^0(\text{CO}_2) + S^0(\text{C})) = \\ &= 2 \cdot (197,5) - (213,7 + 5,7) = 176,5 \text{ Дж/К} = 176,5 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К}.\end{aligned}$$

$\Delta S_{\text{х.р}}^0 > 0$ – беспорядок в системе возрастает.

3. Стандартное изменение энергии Гиббса реакции составляет:

$$\Delta G_{\text{х.р}} = \Delta H_{\text{х.р}} - T\Delta S_{\text{х.р}} = 172,5 - 298 \cdot 176,5 \cdot 10^{-3} = 120,2 \text{ кДж}.$$

$\Delta G_{\text{х.р}}^0 > 0$, при $T = 298 \text{ К}$ прямая реакция невозможна, процесс протекает

самопроизвольно в обратном направлении.

4. Определим температуру, при которой устанавливается химическое равновесие.

Если пренебречь зависимостями $\Delta H_{\text{х.р}}$ и $\Delta S_{\text{х.р}}$ от температуры и считать их постоянными, можно рассчитать энергию Гиббса при нестандартной температуре T :

$$\Delta G_{x.p} = \Delta H_{x.p} - T \Delta S_{x.p} = 0,$$

$$T = \frac{\Delta H_{x.p}}{\Delta S_{x.p}} = \frac{172,5}{175,6 \cdot 10^{-3}} = 982 \text{ К.}$$

5. Построим график зависимости $\Delta G_{x.p}$ от T .

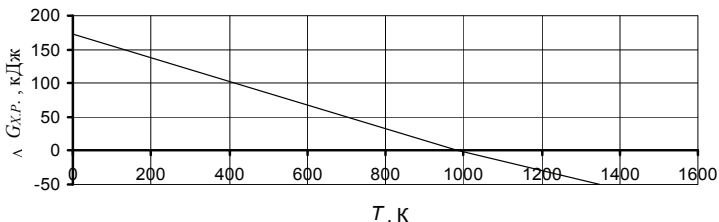


График зависимости $\Delta G_{x.p}$ от T

Из графика видно, что в интервале температур 0–982 К $\Delta G_{x.p} > 0$, следовательно, прямая реакция невозможна; выше 982 К $\Delta G_{x.p} < 0$, т. е. самопроизвольно протекает прямая реакция.

2.10. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание. Пренебрегая температурной зависимостью, вычислить стандартные изменения энтальпии, энтропии, энергии Гиббса в соответствующей реакции. Определить температуру, при которой устанавливается химическое равновесие реакции, построить график зависимости $\Delta G_{x.p}$ от T и сделать вывод о возможности протекания реакции в прямом направлении.

Вариант	Уравнение реакции
1	$C_{(к)} + CO_{2(г)} = 2 CO_{(г)}$
2	$Fe_2O_{3(к)} + 3 H_{2(г)} = 3 H_2O_{(г)} + 2 Fe_{(к)}$
3	$N_{2(г)} + 3 H_{2(г)} = 2 NH_{3(г)}$
4	$CO_{(г)} + H_{2(г)} = C_{(к)} + H_2O_{(г)}$
5	$CH_{4(г)} + H_2O_{(г)} = 3 H_{2(г)} + CO_{(г)}$

Вариант	Уравнение реакции
6	$2 \text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2 \text{NO}_{2(r)}$
7	$\text{PCl}_{5(r)} = \text{PCl}_{3(r)} + \text{Cl}_{2(r)}$
8	$\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{(r)} = \text{Fe}_{(к)} + \text{CO}_{2(r)}$
9	$2 \text{H}_2\text{S}_{(r)} + \text{SO}_{2(r)} = 3 \text{S}_{(к)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(r)}$
10	$\text{C}_{(к)} + 2 \text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)}$
11	$\text{CaCO}_{3(к)} = \text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(r)}$
12	$\text{CH}_{4(r)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + 4 \text{H}_{2(r)}$
13	$\text{H}_2\text{O}_{(r)} + \text{CO}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$
14	$\text{CH}_{4(r)} + 2 \text{O}_{2(r)} = \text{CO}_{2(r)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(r)}$
15	$\text{CaO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{Ca(OH)}_{2(к)}$
16	$2 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(к) = 2 \text{Al}_2\text{O}_3(к) + 6 \text{SO}_{2(r)} + 3 \text{O}_{2(r)}$
17	$\text{FeO}_{(к)} + \text{H}_{2(r)} = \text{Fe}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$
18	$2 \text{C}_{(к)} + \text{O}_{2(r)} = 2 \text{CO}_{(r)}$
19	$2 \text{H}_2\text{S}_{(r)} + 3 \text{O}_{2(r)} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2 \text{SO}_{2(r)}$
20	$4 \text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2 \text{Cl}_{2(r)}$
21	$\text{Cl}_{2(r)} + 2 \text{HI}_{(r)} = \text{I}_{2(r)} + 2 \text{HCl}_{(r)}$
22	$\text{I}_{2(r)} + \text{H}_2\text{S}_{(r)} = 2 \text{HI}_{(r)} + \text{S}_{(к)}$
23	$\text{Ca(OH)}_{2(к)} = \text{CaO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
24	$\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2 \text{Fe}_3\text{O}_{4(к)} = 3 \text{Fe}_2\text{O}_3(к) + \text{H}_{2(r)}$
25	$2 \text{HI}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$
26	$\text{BaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(r)} = \text{BaCO}_3(к)$
27	$\text{H}_{2(r)} + \text{Cl}_{2(r)} = 2\text{HCl}_{(r)}$
28	$2 \text{NO}_{2(r)} = 2 \text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$
29	$\text{SO}_{3(r)} + \text{CO}_{(r)} = \text{SO}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)}$
30	$\text{CuO}_{(к)} + \text{CO}_{(r)} = \text{Cu}_{(к)} + \text{CO}_{2(r)}$

3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

3.1. СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических процессов, а также факторы, влияющие на них.

Скорость реакции равна числу элементарных актов взаимодействия, происходящих за единицу времени в единице реакционного пространства. *Элементарным актом* называют каждое непосредственное взаимодействие частиц, приводящее к изменению их химического строения.

В гомогенных системах взаимодействие компонентов может происходить в любой точке объема. Среднюю скорость реакции в замкнутой системе при постоянном объеме измеряют изменением количества вещества в единицу времени в единице объема:

$$\bar{v}_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta v}{V \Delta \tau} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau},$$

где $\bar{v}_{\text{гом}}$ – средняя скорость реакции в интервале времени $\Delta \tau$;

Δv – изменение количества вещества;

C – концентрация вещества, моль/л.

Скорость реакции можно определять по изменению концентрации любого компонента. Выражение используют со знаком (–), если скорость определяют по изменению концентрации одного из реагирующих веществ ($\Delta C < 0$), со знаком (+), если скорость определяют по изменению концентрации одного из продуктов реакции ($\Delta C > 0$). Размерность скорости реакции в гомогенных системах – моль/(л·с).

В гетерогенных системах взаимодействие компонентов происходит на поверхности раздела фаз, поэтому в выражения для средней скорости входит площадь поверхности раздела фаз S (м²):

$$\bar{v}_{\text{гетер}} = \pm \frac{\Delta v}{S \Delta \tau}.$$

Размерность скорости реакции в гетерогенных системах – моль/(м²·с).

3.2. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

На скорость химических реакций влияют природа и концентрация реагирующих веществ, давление, температура, присутствие катализатора, для гетерогенных реакций – также состояние поверхности твердой фазы, скорость диффузии и ряд других факторов.

Влияние концентрации. Математическую зависимость скорости реакции от концентрации $v = f(C)$ называют *кинетическим уравнением*. Для немногочисленных реакций, протекающих в одну стадию (*элементарных*), зависимость скорости химической реакции от концентрации выражает *закон действующих масс*, сформулированный Гульдбергом и Вааге.

Скорость *элементарной* химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

Согласно закону действующих масс, элементарной реакции $A + B = C$ соответствует кинетическое уравнение

$$v = k C_A C_B,$$

элементарной реакции $2A + B = D$ – кинетическое уравнение

$$v = k C_A^2 C_B,$$

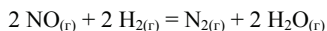
где k – коэффициент пропорциональности;

C_A, C_B – концентрации веществ, моль/л.

Большинство химических реакций состоят из ряда стадий. Уравнение химической реакции не отражает ее механизма – последовательности и вида промежуточных стадий. Кинетическое уравнение сложной реакции устанавливают экспериментально. Коэффициент пропорциональности k в кинетических уравнениях называют *константой скорости* химической реакции. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации реагирующих веществ. При равенстве единице всех концентраций, входящих в кинетическое уравнение, константа скорости равна скорости реакции.

Влияние давления. Давление влияет только на скорость реакций с участием газообразных веществ, так как пропорционально давлению при неизменной температуре меняется концентрация реагентов.

Например, для реакции



кинетическое уравнение имеет вид

$$v = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}.$$

При увеличении давления в три раза константа скорости не изменится, а концентрации реагирующих веществ увеличатся в три раза, т. е. соответствующее значение скорости

$$v_2 = k(3 C_{\text{NO}})^2 3 C_{\text{H}_2} = 27 k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2} = 27 v_1.$$

Таким образом, скорость увеличивается в 27 раз.

Влияние температуры. Скорость химических реакций при повышении температуры возрастает.

Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые десять градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза.

Соответствующее математическое выражение:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

где v_{T_2} и v_{T_1} – скорость реакции при температурах T_2 и T_1 ($T_2 > T_1$);

γ – температурный коэффициент скорости, равный 2–4.

Например, при повышении температуры с 20 до 50 °С скорость реакции ($\gamma = 2$) увеличится в 8 раз:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 2^{\frac{50-20}{10}} = 2^3 = 8.$$

Химическое взаимодействие осуществляется при столкновении частиц. Если бы каждое соударение приводило к химическому взаимодействию, скорости реакций были бы огромны. При столкновении могут взаимодействовать только частицы, обладающие определенным запасом энергии.

Минимальную избыточную энергию частиц по сравнению со средним уровнем, необходимую для протекания реакции, называют *энергией активации* (E_a), а частицы, энергия которых превышает средний уровень на значение $E \geq E_a$, – *активными* частицами.

С повышением температуры возрастает число активных частиц, большая доля столкновений приводит к взаимодействию, вследствие чего увеличивается скорость реакций.

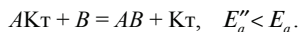
Влияние катализаторов. Катализаторами называют вещества, изменяющие скорость реакции и остающиеся в конце реакции химически неизменными.

Под влиянием катализатора химическое превращение проходит в несколько стадий, с меньшими энергиями активации, следовательно, с большей скоростью.

Рассмотрим условную схему каталитической реакции. Между веществами A и B возможно взаимодействие



но оно идет с малой скоростью вследствие высокой энергии активации E_a . В присутствии катализатора (Кт) процесс разбивается на более быстрые стадии с энергиями активации E'_a и E''_a . Катализатор вступает в химическое взаимодействие с исходными веществами, образуя нестабильное промежуточное соединение АКт, но к концу реакции выделяется как индивидуальное соединение:

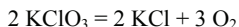


4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

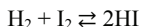
4.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Все самопроизвольно протекающие реакции можно разделить на две группы: обратимые и необратимые реакции.

Необратимые реакции проходят только в одном направлении, до конца, т. е. до полного превращения одного или всех исходных веществ в продукты реакции. Пример:



Обратимые реакции идут в противоположных направлениях, не проходят до конца, исходные вещества полностью не расходуются. Пример:



В ходе обратимых реакций наступает *состояние химического равновесия*.

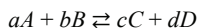
Состояние системы, характеризующееся равными скоростями прямой и обратной реакций, называют состоянием химического равновесия.

Химическое равновесие имеет динамический характер. В условиях химического равновесия количество любого вещества, расходующегося в ходе прямой реакции, равно его количеству, образующемуся в результате обратной реакции. Концентрации всех веществ в системе не изменяются со временем, их называют *равновесными концентрациями*. Равновесные концентрации, в отличие от текущих значений концентраций, обозначают символом вещества в квадратных скобках: $[\text{H}_2]$, $[\text{I}_2]$, $[\text{HI}]$ и т. п.

4.2. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

В закрытой системе в состоянии равновесия при постоянной температуре отношение произведений концентраций продуктов реакции и исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, является постоянной величиной и называется *константой химического равновесия*.

В закрытой системе для обратимой реакции



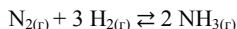
уравнение

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \text{const} \quad \text{при } T = \text{const}$$

представляет собой *математическое выражение закона действующих масс*.

Для гомогенных химических равновесий в газовых смесях константа равновесия может быть выражена как через равновесные концентрации (K_c), так и через равновесные парциальные давления (K_p).

Например, для реакции синтеза аммиака



математическое выражение закона действующих масс имеет вид

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

или

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3},$$

где p – равновесные парциальные давления веществ.

В гетерогенных системах концентрации твердых веществ считают постоянными и в уравнение для константы равновесия не включают.

Например,



Значение константы равновесия позволяет судить о полноте прохождения реакции: чем больше значение K , тем больше концентрации продуктов реакции, тем с большей полнотой проходит прямая реакция.

Константа равновесия, так же как и константа скорости, зависит от природы веществ, образующих систему, от температуры, но не зависит от концентраций веществ.

4.3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СОСТОЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Внешнее воздействие на систему приводит к смещению равновесия, т. е. изменению равновесных концентраций исходных веществ и продуктов реакции.

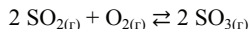
Общий принцип смещения химического равновесия сформулировал Ле Шателье.

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, равновесие сместится в направлении, ослабляющем это воздействие.

Влияние концентраций компонентов системы. Введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает смещение равновесия в направлении реакции, которая уменьшает его концентрацию:

- увеличение концентрации исходных веществ или снижение концентрации продуктов реакции вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции;
- увеличение концентрации продуктов реакции или снижение концентрации исходных веществ приводит к смещению равновесия в сторону обратной реакции.

Например, в системе



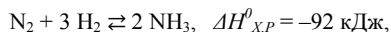
смещению равновесия в сторону прямой реакции будет способствовать увеличение концентрации SO_2 , O_2 и снижение концентрации (отведение из реакционной сферы) SO_3 .

Влияние температуры. Направление смещения равновесия в результате изменения температуры определяется знаком теплового эффекта реакции:

- нагревание вызывает смещение равновесия в сторону процесса, протекание которого сопровождается поглощением теплоты, т. е. в сторону эндотермического процесса ($\Delta H > 0$);

- понижение температуры приводит к смещению равновесия в сторону процесса, сопровождающегося выделением теплоты, иначе говоря, в сторону экзотермического процесса ($\Delta H < 0$).

Реакция синтеза аммиака

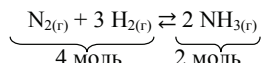


является экзотермической, поэтому при понижении температуры равновесие в системе смещается в сторону прямой реакции, так как этот процесс идет с выделением теплоты.

Влияние общего давления в системе:

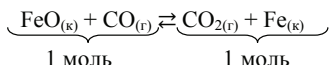
- повышение давления в системе смещает равновесие в направлении реакции, которая идет с уменьшением количества газообразных веществ, т.е. с уменьшением давления;
- уменьшение давления способствует смещению химического равновесия в сторону реакции, протекающей с увеличением количества газообразных веществ, т.е. с увеличением давления.

Например, в реакции



увеличение давления приведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции.

В реакции



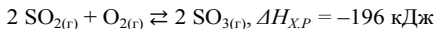
количества моль газов в правой и левой части уравнения реакции равны, реакция протекает без изменения объема, следовательно, изменение давления на равновесие системы не повлияет.

Влияние катализаторов

Присутствие катализаторов не смещает химическое равновесие, так как они изменяют скорости прямой и обратной реакций в равной степени. Катализаторы увеличивают скорость достижения равновесия.

4.4. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ

Для обратимой реакции



- напишите математическое выражение константы химического равновесия;
- укажите направление смещения равновесия при изменении условий:
 - а) уменьшении концентрации одного из газообразных продуктов;
 - б) понижении давления в системе;
 - в) повышении температуры в системе.

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

а) Снижение концентрации продукта реакции (SO_3) приводит к смещению равновесия в сторону реакции, способствующей увеличению концентрации SO_3 , в данной системе – в сторону прямой реакции (\rightarrow);

б) При понижении давления равновесие смещается в сторону увеличения количества газообразных веществ, в данном случае – в сторону обратной реакции (\leftarrow);

в) при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, в данном случае – в сторону обратной реакции (\leftarrow).

4.5. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Для предложенной обратимой реакции (таблица ниже) напишите математическое выражение константы химического равновесия и укажите направление смещения равновесия при изменении условий:

- а) уменьшение концентрации одного из газообразных продуктов;
- б) понижение давления в системе;
- в) повышение температуры в системе.

Вариант	Уравнение реакции
1	$\text{SO}_{3(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}, \Delta H < 0$
2	$2 \text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}, \Delta H < 0$
3	$\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}, \Delta H > 0$

Вариант	Уравнение реакции
4	$2 \text{N}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 4 \text{NO}_{(\text{r})}, \Delta H > 0$
5	$2 \text{NO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}, \Delta H < 0$
6	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{r})} + \text{HCl}_{(\text{r})}, \Delta H > 0$
7	$2 \text{CH}_{4(\text{r})} + 3 \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(\text{r})} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}, \Delta H < 0$
8	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}, \Delta H < 0$
9	$2 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{к})} \rightleftharpoons 2 \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 6 \text{SO}_{2(\text{r})} + 3 \text{O}_{2(\text{r})}, \Delta H > 0$
10	$\text{ZnSO}_{4(\text{к})} \rightleftharpoons \text{ZnO}_{(\text{к})} + \text{SO}_{3(\text{r})}, \Delta H > 0$
11	$2 \text{N}_2\text{O}_{3(\text{r})} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(\text{r})} + \text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})}, \Delta H > 0$
12	$2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + 3 \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + 2 \text{SO}_{2(\text{r})}, \Delta H < 0$
13	$\text{S}_{(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}, \Delta H < 0$
14	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{(\text{r})}, \Delta H > 0$
15	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 3 \text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})}, \Delta H > 0$
16	$\text{PCl}_{5(\text{r})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}, \Delta H > 0$
17	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 3 \text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}, \Delta H > 0$
18	$\text{N}_2\text{O}_{3(\text{r})} \rightleftharpoons \text{NO}_{(\text{r})} + \text{NO}_{2(\text{r})}, \Delta H > 0$
19	$\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})}, \Delta H < 0$
20	$2 \text{AlCl}_{3(\text{к})} \rightleftharpoons 2 \text{Al}_{(\text{к})} + 3 \text{Cl}_{2(\text{r})}, \Delta H > 0$
21	$2 \text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_{2(\text{r})}, \Delta H < 0$
22	$2 \text{NH}_{3(\text{r})} \rightleftharpoons \text{N}_{2(\text{r})} + 3 \text{H}_{2(\text{r})}, \Delta H > 0$
23	$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(\text{r})}, \Delta H > 0$
24	$\text{BaCO}_{3(\text{к})} \rightleftharpoons \text{BaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}, \Delta H > 0$
25	$4 \text{NO}_{(\text{r})} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 4 \text{NH}_{3(\text{r})} + 5 \text{O}_{2(\text{r})}, \Delta H > 0$
26	$2 \text{MgCl}_{2(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2 \text{MgO}_{(\text{к})} + 2 \text{Cl}_{2(\text{r})}, \Delta H > 0$
27	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{к})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}, \Delta H > 0$
28	$\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(\text{r})}, \Delta H > 0$
29	$\text{NO}_{(\text{r})} + \text{NO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{3(\text{r})}, \Delta H < 0$
30	$3 \text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})}, \Delta H < 0$

5. РАСТВОРЫ

5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ

Раствор – многокомпонентная гомогенная система переменного состава.

Раствор содержит растворитель и одно или несколько растворенных веществ. Обычно растворителем считают компонент, находящийся в том же агрегатном состоянии, что и образующийся раствор. Если компоненты, образующие раствор, находятся в одном агрегатном состоянии, растворителем в этом случае чаще считают количественно преобладающий компонент. Если вода является одним из веществ раствора, ее, как правило, считают растворителем.

По агрегатному состоянию растворы можно разделить на газообразные, жидкие и твердые. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы.

Состояние раствора определяется температурой и концентрацией растворенного вещества.

При растворении данного вещества ($T = \text{const}$) концентрация раствора увеличивается до достижения определенного значения, которое не изменяется с течением времени. Это признак наступления фазового равновесия.

растворяемое вещество \rightleftharpoons раствор

Раствор, находящийся в фазовом равновесии с растворяемым веществом, называют *насыщенным*, а концентрацию такого раствора – *растворимостью* вещества при данной температуре.

Раствор, в котором содержание растворенного вещества меньше, чем в насыщенном растворе, – *ненасыщенный*. В таком растворе возможно дальнейшее растворение данного вещества.

В определенных условиях могут образоваться *пересыщенные растворы*, в которых содержание растворенного вещества больше, чем в насыщенном растворе этого же вещества при данной температуре. Пересыщенные растворы неустойчивы и при любом внешнем воздействии (контакте с растворенным

веществом, встряхивании) переходят в насыщенные, выделяя избыток растворенного вещества.

5.2. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Концентрация – величина, определяющая количественный состав раствора. Основными способами выражения концентрации растворов являются следующие.

Массовая доля растворенного вещества (ω) – отношение массы растворенного вещества к массе раствора

$$\omega = \frac{m}{m_p}; \quad \omega = \frac{m}{\rho_p V_p},$$

где m – масса растворенного вещества, г;

m_p – масса раствора, г;

ρ_p – плотность раствора, г/мл;

V_p – объем раствора, мл.

Массовая доля – величина безразмерная.

Процентное содержание растворенного вещества – отношение массы растворенного вещества к массе раствора, выраженное в процентах.

$$C = \frac{m}{m_p} \cdot 100; \quad C = \frac{m}{\rho_p V_p} \cdot 100.$$

Размерность C – %.

Молярная концентрация вещества (молярность) – отношение количества растворенного вещества к объему раствора, выраженному в литрах.

$$C_M = \frac{\nu}{V_p},$$

где ν – количество растворенного вещества, моль;

V_p – объем раствора, л.

Размерность молярной концентрации (молярности) – моль/л, сокращенное обозначение M . Например, раствор с концентрацией 1 моль/л обозначают 1 M (одномолярный) раствор.

С учетом того, что

$$\nu = \frac{m}{M},$$

для молярной концентрации можно записать выражение

$$C_M = \frac{m}{MV_p},$$

где m – масса растворенного вещества, г;

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

V_p – объем раствора, л.

5.3. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ

Пример 1. Какова молярная концентрация раствора сульфата алюминия с массовой долей 10 % и плотностью 1,105 г/см³?

$C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 10 \%$	<ul style="list-style-type: none"> • Масса 1 л раствора равна • Рассчитаем массу $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в 1105 г раствора, исходя из формулы (1):
$\rho_p = 1,105 \text{ г/мл}$	
$C_M - ?$	

$$m_p = \rho_p \cdot V_p = 1,105 \cdot 1000 = 1105 \text{ г.}$$

$$m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{m_p \cdot C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{100} = \frac{1105 \cdot 10}{100} = 110,5 \text{ г.}$$

• Молярная масса $M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 342 \text{ г/моль}$, следовательно, молярная концентрация сульфата алюминия исходя из формулы (4):

$$C_M = \frac{m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} V_p} = \frac{110,5}{342 \cdot 1} = 0,32 \text{ моль/л.}$$

Пример 2. Чему равна массовая доля 0,2 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с плотностью 1,015 г/мл?

$$C_M = 0,2 \text{ М}$$

$$\rho_p = 1,015 \text{ г/мл}$$

$$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = ?$$

- Масса 1 л раствора равна

$$m_p = \rho_p \cdot V_p = 1,015 \cdot 1000 = 1015 \text{ г.}$$

- Рассчитаем массу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 1 л раствора, используя формулу (4) (молярная масса $M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 132 \text{ г/моль}$):

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = C_M \cdot M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot V_p = 0,2 \cdot 132 \cdot 1 = 26,4 \text{ г.}$$

- Массовая доля сульфата алюминия в растворе по формуле (1) :

$$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{m_p} \cdot 100 \% = \frac{26,4}{1015} \cdot 100 \% = 2,6 \%.$$

Пример 3. Смешали 50 мл 10%-го раствора серной кислоты плотностью 1,069 г/мл и 150 мл 30%-го раствора той же кислоты, плотностью 1,224 г/мл. Чему равна массовая доля кислоты в конечном растворе?

Условная схема приготовления конечного раствора:

раствор 1 (10 %) + раствор 2 (30 %) = раствор 3 (? %).

$$C_{p1} = 10 \%$$

$$\rho_{p1} = 1,069 \text{ г/мл}$$

$$V_{p1} = 50 \text{ мл}$$

$$C_{p2} = 30 \%$$

$$\rho_{p2} = 1,224 \text{ г/мл}$$

$$V_{p2} = 150 \text{ мл}$$

$$C_{p3} = ? \%$$

- Массовая доля серной кислоты, исходя из (1):

$$C_{p3} = \frac{m_{B3}}{m_{p3}} \cdot 100 \%.$$

- Исходя из того, что масса конечного раствора складывается из масс исходных растворов, а масса растворенной в нем кислоты – из масс кислоты в исходных растворах, получаем:

$$C_{p3} = \frac{m_{B1} + m_{B2}}{m_{p1} + m_{p2}} \cdot 100 \%.$$

- Используя значения плотностей растворов и выражение (1), найдем массы исходных растворов и растворенной в них серной кислоты:

$$m_{p1} = \rho_{p1} \cdot V_{p1} = 1,069 \cdot 50 = 53,45 \text{ г}, \quad m_{B1} = \frac{m_{p1} \cdot C_{p1}}{100} = \frac{53,45 \cdot 10}{100} = 5,345 \text{ г},$$

$$m_{p2} = \rho_{p2} \cdot V_{p2} = 1,224 \cdot 150 = 183,6 \text{ г}, \quad m_{B2} = \frac{m_{p2} \cdot C_{p2}}{100} = \frac{186,3 \cdot 30}{100} = 55,08 \text{ г}.$$

- Найдем массовую долю серной кислоты в конечном растворе:

$$C_{p3} = \frac{5,345 + 55,08}{53,45 + 183,6} \cdot 100 \% = 25,49 \%.$$

Пример 4. Какой объем 40%-го раствора азотной кислоты плотностью 1,251 г/мл и воды потребуется для приготовления 500 мл 20%-ой кислоты плотностью 1,119 г/мл?

Условная схема приготовления раствора:

раствор 1 (40 %) + вода = раствор 2 (20 %).

$C_{p1} = 40 \%$	<ul style="list-style-type: none"> • Необходимый объем исходного раствора кислоты выразим из (2):
$\rho_{p1} = 1,251 \text{ г/мл}$	
$C_{p2} = 20 \%$	
$\rho_{p2} = 1,119 \text{ г/мл}$	
$V_{p2} = 500 \text{ мл}$	
$V_{p1} = ? \text{ мл}$	<ul style="list-style-type: none"> • В полученном выражении неизвестна масса кислоты, но при разбавлении исходного раствора водой масса растворенной кислоты не изменяется, поэтому ее можно вывести из выражения массовой доли раствора 2:

$$C_{p2} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\rho_{p2} V_{p2}} \cdot 100 \%, \quad m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_{p2} \cdot \rho_{p2} \cdot V_{p2}}{100 \%} = \frac{20 \cdot 1,119 \cdot 500}{100 \%} = 111,9 \text{ г}.$$

- Рассчитаем объем исходного раствора:

$$V_{p1} = \frac{111,9}{40 \cdot 1,251} \cdot 100 = 223,6 \text{ мл}.$$

- Исходя из схемы получения конечного раствора:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{p2} - V_{p1} = 500 - 223,6 = 276,4 \text{ мл}.$$

Пример 5. Какой объем 10%-го раствора КОН плотностью 1,082 г/мл потребуется для приготовления 2 л 1 М раствора?

Условная схема приготовления раствора:

раствор 1 (10 %) + вода = раствор 2 (1 М).

$$C_{p1} = 10 \%$$

$$\rho_{p1} = 1,082 \text{ г/мл}$$

$$C_{M p2} = 1 \text{ М}$$

$$V_{p2} = 2 \text{ л}$$

$$V_{p1} - ? \text{ мл}$$

- Необходимый объем исходного раствора кислоты выразим из (2):

$$V_{p1} = \frac{m_{\text{кон}}}{C_{p1} \cdot \rho_{p1}} \cdot 100 \%$$

- В полученном выражении неизвестна масса щелочи, но при разбавлении исходного раствора водой масса растворенной щелочи не изменяется, поэтому ее можно вывести из выражения молярной концентрации раствора 2:

$$C_{M p2} = \frac{m_{\text{кон}}}{M_{\text{кон}} V_{p2}}; \quad m_{\text{кон}} = C_{M p2} \cdot M_{\text{кон}} \cdot V_{p2} = 1 \cdot 56 \cdot 2 = 112 \text{ г.}$$

- Рассчитаем объем исходного раствора:

$$V_{p1} = \frac{112}{10 \cdot 1,082} \cdot 100 = 1035 \text{ мл.}$$

5.4. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. а) К 500 мл раствора соляной кислоты ($\rho = 1,10 \text{ г/мл}$) прибавили 2,5 л воды, после чего раствор стал 4%-м. Определите процентное содержание растворенного вещества в исходном растворе.

б) Определите молярную концентрацию 10%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,06 \text{ г/мл}$).

2. а) Определите молярную концентрацию раствора сульфата калия, в 200 мл которого содержится 1,74 г растворенного вещества.

б) Определите процентное содержание растворенного вещества 1 М раствора нитрата никеля (II), плотность которого 1,08 г/мл.

3. а) Определите молярную концентрацию 10%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,07 \text{ г/мл}$).

б) Сколько мл воды следует прибавить к 100 мл 20%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,14 \text{ г/мл}$) для получения 5%-го раствора?

4. а) В каком объеме воды следует растворить 32,2 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, чтобы получить 5%-й раствор сульфата натрия?

б) Определите процентное содержание растворенного вещества 0,9 М раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,05$ г/мл).

5. а) Сколько граммов медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ и воды требуется для приготовления 150 г 8%-го раствора в расчете на безводную соль?

б) Определите молярную концентрацию 27%-го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,14$ г/мл).

6. а) До какого объема следует разбавить 1,5 л 20%-го раствора хлорида аммония ($\rho = 1,06$ г/мл), чтобы получить 10%-й раствор ($\rho = 1,03$ г/мл)?

б) Сколько миллилитров 70%-го раствора нитрата калия ($\rho = 1,16$ г/мл) требуется для приготовления 0,5 л 0,2 М раствора?

7. а) Сколько граммов кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления 2 л 0,2 М раствора Na_2CO_3 ?

б) Сколько миллилитров 36%-го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,18$ г/мл) требуется для приготовления 4 л 0,5 М раствора?

8. а) К 1 л 20%-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,22$ г/мл) прибавили 10 л воды. Определите процентное содержание растворенного вещества в полученном растворе.

б) Определите молярную концентрацию 8%-го раствора сульфата натрия ($\rho = 1,08$ г/мл).

9. а) Сколько миллилитров 10%-го раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,10$ г/мл) следует прибавить к 1 л 2%-го раствора ($\rho = 1,02$ г/мл), чтобы получить 3%-й раствор этой соли?

б) Определите процентное содержание растворенного вещества в 2 М растворе гидроксида натрия ($\rho = 1,08$ г/мл).

10. а) Сколько миллилитров воды следует прибавить к 25 мл 40%-го раствора КОН ($\rho = 1,40$ г/мл), чтобы получить 2%-й раствор?

б) Сколько миллилитров 96%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл) требуется для приготовления 300 мл 0,5 М раствора?

11. а) Сколько граммов медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ следует добавить к 150 мл воды, чтобы получить 5%-й раствор CuSO_4 ?

б) Сколько миллилитров 30%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл) требуется для приготовления 250 мл 0,5 М раствора?

12. а) Определите процентное содержание растворенного вещества в 0,25 М растворе гидроксида натрия ($\rho = 1,01$ г/мл).

б) Сколько миллилитров 0,1 М раствора HCl можно приготовить из 20 мл 0,5 М раствора этой кислоты?

13. а) Определите молярную концентрацию 10%-го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,05$ г/мл).

б) Сколько миллилитров 30%-й азотной кислоты с $\rho = 1,18$ г/мл требуется для приготовления 250 мл 11%-го раствора ($\rho = 1,07$ г/мл)?

14. а) Сколько миллилитров 30%-го раствора KOH ($\rho = 1,29$ г/мл) требуется для приготовления 300 мл 0,1 М раствора?

б) К 760 мл 20%-го раствора NaOH ($\rho = 1,22$ г/мл) прибавили 140 мл 10%-го раствора NaOH ($\rho = 1,11$ г/мл). Определите процентное содержание растворенного вещества.

15. а) К 50 мл 96%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл) прибавили 50 мл воды. Определите процентное содержание растворенного вещества в полученном растворе.

б) Определите молярную концентрацию 72%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,43$ г/мл).

16. а) Определите молярную концентрацию 6%-го раствора фосфорной кислоты ($\rho = 1,03$ г/мл).

б) Определите процентное содержание растворенного вещества раствора, полученного смешением 10 мл 96%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,50$ г/мл) и 20 мл 48%-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,30$ г/мл).

17. а) До какого объема следует разбавить 500 мл 20%-го раствора хлорида натрия ($\rho = 1,15$ г/мл), чтобы получить 4,5%-й раствор ($\rho = 1,03$ г/мл)?

б) Определите молярную концентрацию 50%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,31$ г/мл).

18. а) Определите молярную концентрацию 60%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,50$ г/мл).

б) Сколько миллилитров 32%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,19$ г/мл) требуется для приготовления 300 мл 0,75 М раствора?

19. а) Сколько миллилитров 0,2 М раствора азотной кислоты необходимо для нейтрализации 80 мл 0,6 М раствора NaOH?

б) Определите процентное содержание растворенного вещества в 1,5 М растворе КОН ($\rho = 1,07$ г/мл).

20. а) Определите молярную концентрацию 10%-го раствора карбоната натрия ($\rho = 1,10$ г/мл).

б) Сколько миллилитров 30%-го раствора NH_4OH ($\rho = 0,90$ г/мл) требуется для получения 400 мл 2 М раствора?

21. а) Какой объем 20%-го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,1$ г/мл) требуется для приготовления 2 л 5%-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,02$ г/мл)?

б) Определить молярную концентрацию концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,183$ г/мл), содержащей 36 % хлороводорода.

22. а) Какой объем 50%-го раствора КОН ($\rho = 1,538$ г/мл) требуется для приготовления 3 л 10%-го раствора ($\rho = 1,082$ г/мл)?

б) Плотность 32%-го раствора КОН равна 1,31 г/мл. Сколько моль КОН находится в 3 л раствора?

23. а) Какой объем 28%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,21$ г/мл) можно приготовить из 100 г 92%-го раствора?

б) К 1 л 6%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,04$ г/мл) добавили 1 л воды. Вычислить молярную концентрацию полученного раствора.

24. а) Какой объем 50%-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,4$ г/мл) требуется для приготовления 2 л 1 М раствора?

б) Смешали 50 мл 20%-го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,1$ г/мл) и 150 мл 30%-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,152$ г/мл). Какова массовая доля HCl в полученном растворе?

25. а) Сколько граммов K_2SO_4 необходимо для приготовления 500 мл 0,1 М раствора?

б) Какой объем 20%-го раствора NaOH плотностью 1,225 г/мл потребуется для приготовления 1 л 2 М раствора?

26. а) Смешали 500 г 10%-го раствора и 300 г 30%-го раствора H_2SO_4 . Какова процентная концентрация полученного раствора?

б) Какой объем 1 М раствора хлорида натрия можно приготовить из 20 г безводного NaCl?

27. а) Смешали 50 мл 30%-го раствора азотной кислоты плотностью 1,286 г/мл и 50 мл 50%-го раствора той же кислоты плотностью 1,316 г/мл. Чему равна массовая доля кислоты в конечном растворе?

б) Какой объем 50%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,316$ г/мл) необходим для приготовления 3 л 1,5 М раствора?

28. а) К 1 л 10%-го раствора NaOH ($\rho = 1,115$ г/мл) прибавили 3 л воды. Какова процентная концентрация полученного раствора?

б) Какая масса сульфата натрия требуется для приготовления 500 мл 0,2 М раствора?

29. а) 100 мл 2 М раствора разбавили водой до 400 мл. Какова молярная концентрация раствора?

б) Из 600 г 5%-го раствора соды (Na_2CO_3) выпариванием удалили 100 г воды. Какова массовая доля Na_2CO_3 в полученном растворе?

30. а) Вычислить объем 10%-го раствора NaOH ($\rho = 1,115$ г/мл), который требуется для приготовления 1 л 1 М раствора.

б) Смешали 20 мл 20%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,119$ г/мл) и 100 мл 30%-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,184$ г/мл). Вычислить процентную концентрацию полученного раствора.

6. КЛАССИФИКАЦИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

6.1. ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Неорганические вещества можно разделить на две группы – *простые* и *сложные*.

Простые вещества образованы атомами одного химического элемента. Они включают *металлы* и *неметаллы*.

К металлам относится большая часть элементов периодической системы (см. табл. П.1).

Неметаллами являются F, Cl, Br, At, O, S, Se, Te, B, N, P, As, C, Si, H, а также благородные газы.

Сложные вещества (химические соединения) образованы атомами разных элементов. В соответствии с составом и свойствами можно выделить следующие классы неорганических соединений: оксиды, гидроксиды, соли.

6.2. ОКСИДЫ

Оксиды – сложные вещества, состоящие из какого-либо элемента и кислорода: $\text{Э}_m\text{O}_n$. Степень окисления кислорода в оксидах равна -2 .

Различают оксиды:

- солеобразующие (CuO , Al_2O_3 , SO_2 , N_2O_5 и др.);
- несолеобразующие, или безразличные (CO , NO , N_2O). Несолеобразующие оксиды не взаимодействуют с другими оксидами, водой и не образуют солей.

Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяют на *основные*, *кислотные* и *амфотерные*:

- основные оксиды образуют металлы в низких степенях окисления $+1$, $+2$; например MnO , CaO , K_2O ;
- кислотные – оксиды неметаллов (например, CO_2 , Cl_2O_7) и металлов в высоких степенях окисления $+5$, $+6$, $+7$, например V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 ;

- амфотерные – оксиды некоторых металлов в степенях окисления:
 - +2 – BeO, ZnO, SnO, PbO и др.;
 - +3 – Al₂O₃, Ga₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃ и др.;
 - +4 – SnO₂, PbO₂, MnO₂ и др.

Эти оксиды проявляют и основные и кислотные свойства.

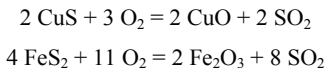
6.2.1. ОСНОВНЫЕ ОКСИДЫ

Способы получения:

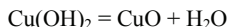
- окисление металлов кислородом –



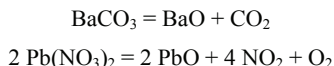
- окислительный обжиг солей –



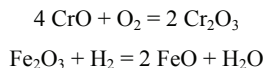
- термическое разложение нерастворимых гидроксидов –



- термическое разложение солей кислородсодержащих кислот (нитратов, карбонатов и др.) –



- окисление или восстановление других оксидов:

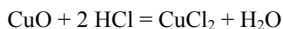


Основные оксиды реагируют:

- с кислотными и амфотерными оксидами –



- с кислотами –



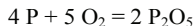
- с водой (оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов) с образованием щелочей –



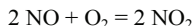
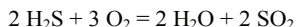
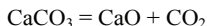
6.2.2. КИСЛОТНЫЕ ОКСИДЫ

Кислотные оксиды могут быть получены методами, аналогичными методам получения основных оксидов:

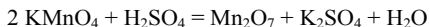
- окисление простых веществ –



- разложение при нагревании или окисление сложных соединений, в том числе других оксидов –

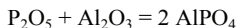


- взаимодействие солей с более сильными кислотами –

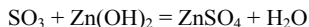
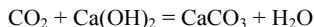


Кислотные оксиды взаимодействуют:

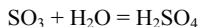
- с основными и амфотерными оксидами –



- с основаниями и амфотерными гидроксидами –



- с водой с образованием кислот (кроме SiO_2) –

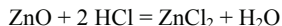
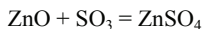


6.2.3. АМФОТЕРНЫЕ ОКСИДЫ

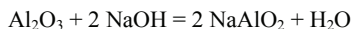
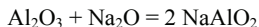
Способы получения амфотерных оксидов аналогичны способам получения кислотных и основных оксидов.

Амфотерные оксиды обладают двойственной природой – они одновременно способны к реакциям, в которые вступают как основные, так и кислотные оксиды:

- основной характер они проявляют при взаимодействии с кислотными оксидами и кислотами –



- кислотные свойства проявляют при взаимодействии с основными оксидами и щелочами –



6.3. Гидроксиды

Гидроксиды в зависимости от их химических свойств делят на *основные* (основания), *кислотные* (кислородсодержащие кислоты) и *амфотерные*. В состав гидроксида независимо от его свойств входят гидроксогруппы.

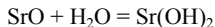
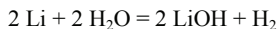
6.3.1. ОСНОВАНИЯ

Основания – сложные соединения, состоящие из иона металла (или аммония) и одной или нескольких гидроксогрупп.

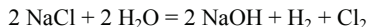
Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворимы в воде, их называют щелочами.

Способы получения:

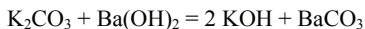
- щелочи получают взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов или их оксидов с водой –



- промышленным способом получения щелочей является электролиз водных растворов хлоридов –

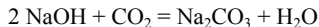
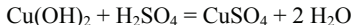


- основания могут быть получены в ходе реакции ионного обмена между солью и щелочью –

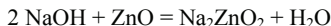
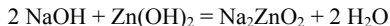


Основания взаимодействуют:

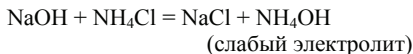
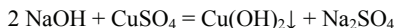
- с кислотами и кислотными оксидами –



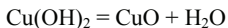
- с амфотерными оксидами и гидроксидами с образованием соли и воды –



- с солями, если в результате реакции образуется труднорастворимое соединение (см. табл. П.2) или слабый электролит –



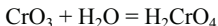
- не растворимые в воде основания при нагревании разлагаются с образованием оксидов –



6.3.2. КИСЛОТЫ

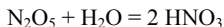
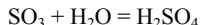
Кислоты – сложные химические соединения, состоящие из ионов водорода и кислотных остатков (анионов). Кислотные остатки в реакциях обмена переходят в состав другого соединения без изменения.

Чтобы написать формулу кислоты по ее оксиду, следует к оксиду добавить одну-две молекулы воды. Например, по оксидам CrO_3 , Mn_2O_7 составим формулы кислот:

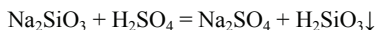


Способы получения кислот:

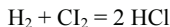
- растворение в воде кислотных оксидов –



- слабые или летучие кислоты образуются при взаимодействии их солей с более сильными кислотами –

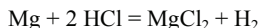


- бескислородные кислоты получают растворением в воде водородных соединений, которые можно получить прямым взаимодействием неметаллов и водорода –

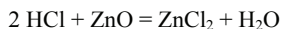
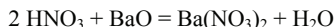


Кислоты взаимодействуют:

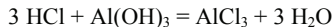
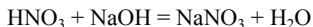
- с металлами –



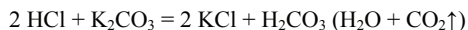
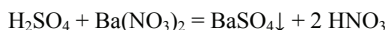
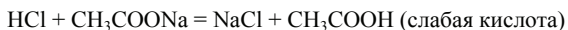
- основными и амфотерными оксидами –



- основаниями и амфотерными гидроксидами –



- солями, если в результате реакции образуются более слабая кислота, малорастворимое или летучее соединение –



6.3.3. АМФОТЕРНЫЕ ГИДРОКСИДЫ

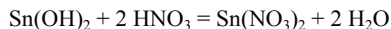
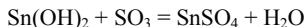
Амфотерные гидроксиды способны проявлять как основные, так и кислотные свойства, они, как правило, не растворимы в воде.

Амфотерные гидроксиды записывают в форме основания и в форме кислоты, например $\text{Be}(\text{OH})_2$ можно представить как H_2BeO_2 .

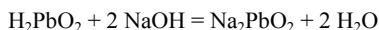
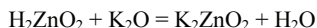
Способы получения амфотерных гидроксидов аналогичны способам получения оснований.

Химические свойства:

- основные свойства амфотерных гидроксидов проявляются в реакциях с кислотными оксидами и кислотами –



- кислотные свойства проявляются в реакциях с основными оксидами и щелочами –



6.4. Соли

Соли – это продукты замещения ионов водорода в кислоте на катионы металлов или аммония или продукты замещения гидроксогрупп у оснований (или амфотерных гидроксидов) на кислотные остатки.

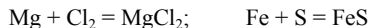
По составу выделяют соли:

- средние – продукты полного замещения ионов водорода в кислоте – K_2SO_4 , CrCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- кислые – это продукты неполного замещения ионов водорода в кислоте на катион металла (аммония) – NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
- основные – продукты неполного замещения гидроксогрупп в основании кислотным остатком – $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$, AlOHCl_2 , CoOHNO_3 .

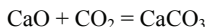
6.4.1. СРЕДНИЕ СОЛИ

Способы получения – взаимодействие:

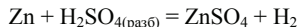
- простых веществ –



- двух оксидов разного характера –



- металла с кислотой –



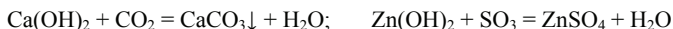
- оксида (основного или амфотерного) с кислотой –



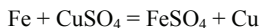
- основания или амфотерного гидроксида с кислотой –



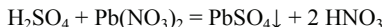
- взаимодействие основного или амфотерного гидроксида с кислотным оксидом –



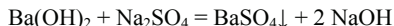
- металла с солью –



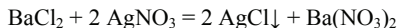
- кислоты с солью –



- щелочи с солью –



- двух солей –



Последние три способа получения возможны, если в качестве продукта реакции получают осадок, газ или слабый электролит. Они также характеризуют химические свойства солей.

6.4.2. КИСЛЫЕ СОЛИ

Кислые соли образуют только слабые многоосновные кислоты. Почти все кислые соли хорошо растворимы в воде.

В формулах кислых солей записывают сначала ионы металла или аммония, затем H^+ и ионы кислотного остатка. При составлении формул следует помнить, что молекула должна быть электронейтральной, то есть сумма зарядов ионов должна быть равна нулю. Если сумма не равна нулю, то в формуле должны быть индексы.

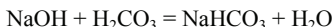
Порядок написания формулы кислой соли сводится к следующему:

$\text{Ca}^{2+}, \text{H}^+, \text{CO}_3^{2-}$	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)$	$\text{Ca}^{2+}(\text{HCO}_3)^-$	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
проставляют	в скобки	считают	записывают
заряды ионов,	заключают ионы	суммарный заряд	формулу соли,
считают их	H^+ и кислотного	иона в скобках	используя
сумму	остатка	$1 - 2 = -1$	индексы
$2 + 1 - 2 \neq 0$			

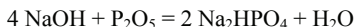
Название кислой соли образуют добавлением к аниону приставки «гидро» с указанием числа атомов водорода в кислотном остатке. Например: Na_2HPO_4 – гидрофосфат натрия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия.

Способы получения – взаимодействие:

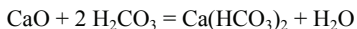
- кислоты и недостатка основания –



- кислотного оксида с недостатком основания –



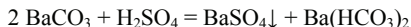
- кислоты и недостатка основного оксида –



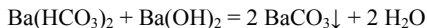
- средней соли с одноименной кислотой –



- средней соли с недостатком более сильной кислоты –



Кислую соль можно перевести в среднюю, если добавить к ней основание (щелочь):



6.4.3. ОСНОВНЫЕ СОЛИ

Основные соли образуют основания (слабые электролиты), содержащие две и большее число гидроксогрупп. Основные соли, как и соответствующие основания, малорастворимы в воде.

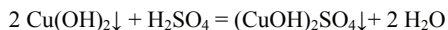
В формулах основных солей записывают сначала ионы металла, затем гидроксогруппу и далее – ионы кислотного остатка. При составлении формул основных солей учитывают электронейтральность молекул.

$\text{Cu}^{2+}, \text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}$	$(\text{CuOH})\text{SO}_4$	$(\text{CuOH})^+\text{SO}_4^{2-}$	$(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$
проставляют	в скобки	считают	записывают
заряды ионов,	заключают ионы	суммарный заряд	формулу соли,
считают их	металла и OH^-	иона в скобках	используя
сумму		$2 - 1 = +1$	индексы
$2 - 1 - 2 \neq 0$			

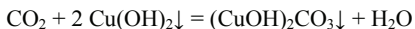
Название основной соли образуют добавлением к аниону приставки «гидроксо» с указанием количества гидроксогрупп. Например: FeOHCl_2 – гидроксохлорид железа (III), $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксохлорид железа (III).

Способы получения – взаимодействие:

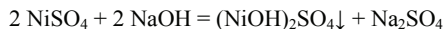
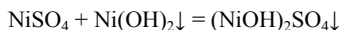
- основания с недостатком кислоты –



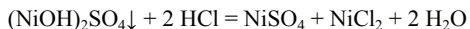
- кислотного оксида с избытком основания –



- нормальной соли и основания –



Основную соль можно перевести в среднюю, если подействовать на нее кислотой:



6.5. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ

Пример 1. Укажите характер (кислотный, основной, амфотерный) оксидов: CaO ; SO_2 ; Al_2O_3 ; CrO_3 ; ZnO .

CaO – основной оксид – оксид металла в низкой степени окисления (+2).

SO₂ – кислотный оксид – оксид неметалла.

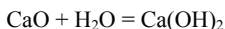
Al₂O₃ – амфотерный оксид – оксид металла в степени окисления (+3).

CrO₃ – кислотный оксид – оксид металла в высокой степени окисления (+6).

ZnO – амфотерный оксид – оксид металла в степени окисления (+2) – одно из исключений.

Пример 2. Напишите уравнения возможных реакций взаимодействия предложенных оксидов с водой: CaO; SO₂; Al₂O₃; Li₂O; Mn₂O₇.

CaO – основной оксид, оксид щелочноземельного металла (II группа A подгруппа), взаимодействует с водой образованием основания (щелочи):

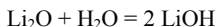


SO₂ – кислотный оксид, взаимодействует с водой с образованием кислоты:



Al₂O₃ – амфотерный оксид, с водой не взаимодействует.

Li₂O – основной оксид, оксид щелочного металла, взаимодействует с водой образованием основания:



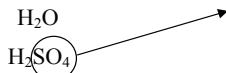
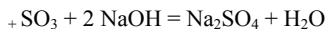
Mn₂O₇ – кислотный оксид, взаимодействует с водой с образованием кислоты



Пример 3. Напишите уравнения реакций взаимодействия NaOH и H₂SO₄ с предложенными оксидами: SO₃, NiO, Al₂O₃.

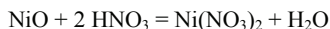
При написании уравнений реакции следует учесть, что кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями, а основные оксиды – с кислотами, амфотерные оксиды взаимодействуют и с кислотами (проявляя основные свойства), и с основаниями (проявляя кислотные свойства).

SO₃ – кислотный оксид – с кислотами не взаимодействует, взаимодействует с основаниями:

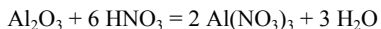


(при написании формулы соли, для определения кислотного остатка следует составить формулу кислоты, соответствующей кислотному оксиду).

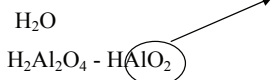
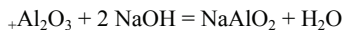
NiO – основной оксид – с основаниями не взаимодействует, взаимодействует с кислотами:



Al_2O_3 – амфотерный оксид, взаимодействует с кислотами:

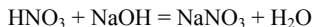


и с основаниями (при написании формулы соли, для определения кислотного остатка также составим формулу кислоты, соответствующей амфотерному оксиду):

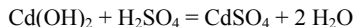


Пример 4. Напишите уравнения возможных реакций взаимодействия HNO_3 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ с H_2SO_4 и NaOH .

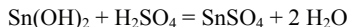
HNO_3 – кислота: с кислотами не взаимодействует, реагирует с основаниями, с образованием соли и воды:



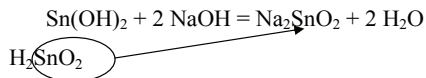
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ – основание: с основаниями не взаимодействует, взаимодействует с кислотами, продуктами реакции являются соль и вода:



$\text{Sn}(\text{OH})_2$ – амфотерный гидроксид, реагирует с кислотами, проявляя основной характер:

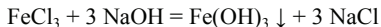


и с основаниями, проявляя кислотный характер (для написания формулы полученной соли удобно записать амфотерный гидроксид в форме кислоты):

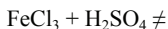


Пример 5. Напишите уравнения возможных реакций взаимодействия солей FeCl_3 , K_3PO_4 , NaHCO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ с NaOH и H_2SO_4 .

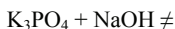
Соли способны взаимодействовать с кислотами и основаниями, вступая в реакции ионного обмена, протекание которых возможно, если в качестве продукта реакции образуется малорастворимое соединение, слабый электролит или газ:



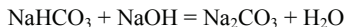
Реакция возможна, так как образуется малорастворимое соединение $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Реакция невозможна, так как в результате ее можно было ожидать образование $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и HCl : оба вещества растворимы и являются сильными электролитами.



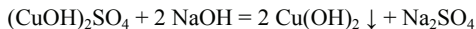
Реакция невозможна, так как в результате ее можно было ожидать образование KOH и Na_3PO_4 : оба вещества растворимы и являются сильными электролитами.



Реакция взаимодействия кислой соли и основания возможна, она приводит к образованию средней соли и воды (слабый электролит).



Реакция взаимодействия кислой соли и кислоты возможна, она приводит к образованию слабой, неустойчивой кислоты H_2CO_3 и средней соли.



Реакция взаимодействия основной соли и основания (щелочи) возможна, она приводит к образованию нерастворимого основания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и средней соли.



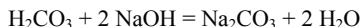
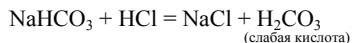
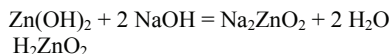
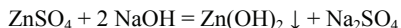
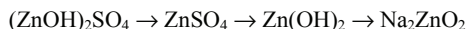
Реакция взаимодействия основной соли и кислоты возможна, она приводит к образованию средней соли и воды (слабый электролит).

Пример 6. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить предложенные превращения.

Для каждого этапа превращения следует подобрать реагент так, чтобы реакция соответствовала условиям протекания обменных реакций.

При этом следует учитывать:

- чтобы ввести в состав продукта ионы OH^- , например для превращения $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$, следует добавить щелочь (NaOH , KOH или др.);
- чтобы ввести в состав продукта ионы H^+ , например для превращения $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, следует добавить кислоту (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 или др.);
- для связывания (удаления) ионов H^+ , например для превращения $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$, к исходному веществу следует добавить щелочь;
- для связывания (удаления) ионов OH^- , например для превращения $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4$, к исходному веществу следует добавить кислоту;
- амфотерные гидроксиды можно записывать в кислотной форме, например $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (H_2ZnO_2) $\rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2$ (для данного превращения требуется добавление щелочи, для связывания ионов H^+).



7. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

7.1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Электролиты – вещества, растворы (или расплавы) которых проводят электрический ток.

Причиной электропроводности растворов электролитов является наличие в них заряженных частиц – ионов.

Электролитическая диссоциация – процесс самопроизвольного распада растворенного вещества на ионы (положительные – катионы и отрицательные – анионы).

Количественно процесс диссоциации характеризуют степенью диссоциации.

Степень диссоциации (α) – отношение количества вещества, распавшегося на ионы, к общему количеству растворенного вещества.

Выражают степень диссоциации в долях единицы или в процентах. Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, от температуры и концентрации раствора.

Диссоциация большинства соединений – эндотермический процесс, поэтому с повышением температуры согласно принципу Ле Шателье степень диссоциации, как правило, увеличивается.

Степень диссоциации также возрастает при разбавлении раствора. Например, при понижении концентрации раствора уксусной кислоты от 0,1 М до 0,001 М степень диссоциации увеличивается от 1,4 до 12,4 %.

7.2. СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В зависимости от степени диссоциации в водном растворе все электролиты условно делят на две группы – сильные и слабые.

К сильным электролитам относят

- большинство солей;

- многие неорганические кислоты: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_4 и другие;

- основания – гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (щелочи): LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

К слабым электролитам относят

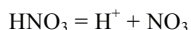
- некоторые неорганические и большинство органических кислот – H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , H_2SO_3 , H_2S , HF , HCN , CH_3COOH и другие;

- основания (кроме щелочей) и амфотерные гидроксиды.

7.3. ДИССОЦИАЦИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Сильные электролиты в водном растворе практически *полностью* диссоциированы на ионы. В уравнениях диссоциации сильных электролитов пишут знак равенства.

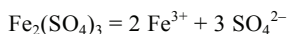
- Кислоты диссоциируют в водных растворах с образованием катионов H^+ :



- Основания диссоциируют, образуя в качестве анионов OH^- :

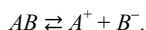


- Диссоциация средних солей сопровождается образованием катионов металлов или аммония и кислотных остатков:



7.4. ДИССОЦИАЦИЯ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ

В отличие от сильных электролитов, слабые электролиты в водном растворе только частично диссоциированы на ионы. Устанавливается равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами, условно:



Соответствующую константу равновесия называют *константой диссоциации (K)*. Согласно закону действующих масс для химического равновесия,

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]},$$

где $[A^+]$, $[B^-]$ – равновесные концентрации ионов, моль/л;

$[AB]$ – равновесная концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.

Константа диссоциации, так же как и степень диссоциации, зависит от природы растворенного вещества и растворителя, от температуры. Константа диссоциации, как и любая константа равновесия, не зависит от концентрации раствора. Чем слабее электролит, тем меньше значение константы диссоциации. Значения констант диссоциации слабых электролитов при 298 К приведены в справочных таблицах.

Диссоциация слабых кислот. Кислоты диссоциируют с образованием ионов водорода. Уравнение диссоциации уксусной кислоты:



$$K^{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Число ступеней диссоциации равно основности кислоты. Например, процесс диссоциации двухосновной сероводородной кислоты характеризуют двумя ступенями.

Первую ступень диссоциации описывают уравнением



константа диссоциации по первой ступени

$$K_1^{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 8,9 \cdot 10^{-8}.$$

Уравнение диссоциации по второй ступени



константа диссоциации по второй ступени

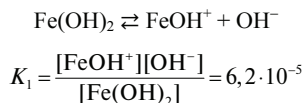
$$K_2^{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,3 \cdot 10^{-13}.$$

Диссоциация по первой ступени проходит в большей степени, чем по второй. Ион от нейтральной частицы (молекулы) при диссоциации по первой ступени отрывается легче, чем от противоположно заряженных ионов при диссоциации по последующим ступеням.

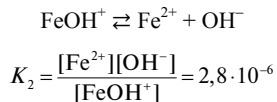
Образованием при диссоциации многоосновных кислот кислотных остатков, содержащих ионы водорода, объясняется существование кислых солей (NaHS , KHCO_3 , CaHPO_4 и др.).

Диссоциация слабых оснований. Основания диссоциируют с образованием гидроксид-ионов. Слабые основания $\text{Me}(\text{OH})_n$, содержащие n гидроксид-ионов, диссоциируют по n ступеням, например диссоциация $\text{Fe}(\text{OH})_2$ проходит по двум ступеням.

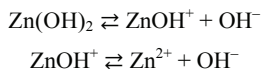
Первая ступень:



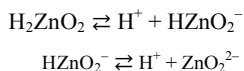
Вторая ступень:



Диссоциация амфотерных гидроксидов протекает по основному:



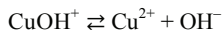
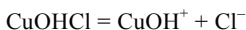
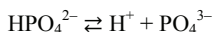
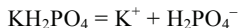
и кислотному типу



7.5. Диссоциация кислых и основных солей

Диссоциация кислых и основных солей имеет некоторые особенности. По первой ступени диссоциация этих соединений протекает по правилам

сильных электролитов, а далее диссоциация протекает по правилам слабых электролитов (ступенчато и обратимо):



7.6. РЕАКЦИИ ОБМЕНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Реакциями обмена называют реакции в растворах электролитов, в ходе которых не изменяются степени окисления элементов.

Сущность происходящих в растворе процессов выражают ионными уравнениями. В ионных уравнениях, в отличие от молекулярных, учитывают растворимость и характер диссоциации электролитов.

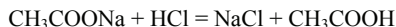
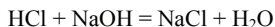
При составлении ионных уравнений реакций:

- сильные растворимые электролиты записывают в виде ионов;
- слабые электролиты, малорастворимые (осадки) и газообразные вещества записывают в молекулярной форме.

Реакции ионного обмена протекают при выполнении одного из *условий*: в качестве продукта реакции должен получиться осадок, газ или слабый электролит.

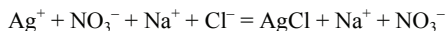
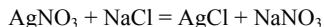
Примеры реакций ионного обмена:

- с образованием слабых электролитов

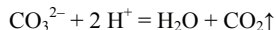
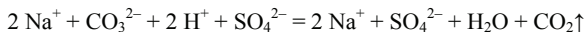




- с образованием малорастворимых веществ



- с образованием газообразных веществ (образованию газообразного вещества, как правило, в растворе предшествует образование слабого электролита, например при взаимодействии карбоната натрия и серной кислоты образуется слабая угольная кислота, которая разлагается на газообразный оксид углерода (IV) и воду).

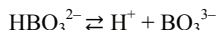


7.7. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ

Пример 1. Напишите уравнения диссоциации предложенных электролитов: H_3BO_3 , HClO_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Для слабых электролитов составьте выражения констант диссоциации.

При составлении уравнений диссоциации следует учесть, что суммарный заряд в обеих частях уравнения должен быть одинаков.

H_3BO_3 является слабой кислотой, поэтому диссоциация протекает ступенчато (в три степени) и обратимо, при отщеплении каждого последующего иона H^+ заряд образовавшейся частицы становится на единицу меньше, чем исходной:



Для слабого электролита составим выражение константы диссоциации – в числителе указываем произведение концентраций продуктов диссоциации, а в знаменателе – исходных частиц:

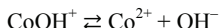
$$K_{\text{дI}} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}, \quad K_{\text{дII}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HBO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]}, \quad K_{\text{дIII}} = \frac{[\text{H}^+][\text{BO}_3^{3-}]}{[\text{HBO}_3^{2-}]}.$$

HClO_4 – сильная кислота, диссоциирует практически, в уравнении диссоциации ставят знак равенства:



Для сильного электролита выражение константы диссоциации не составляют.

$\text{Co}(\text{OH})_2$ – слабое основание, диссоциирует обратимо и ступенчато, отщепляя на каждой ступени по одной гидроксогруппе, заряд оставшейся частицы при этом становится на единицу больше исходной.



Для слабого электролита составим выражение константы диссоциации – в числителе указываем произведение концентраций продуктов диссоциации, а в знаменателе – исходных частиц:

$$K_{\text{дI}} = \frac{[\text{CoOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Co}(\text{OH})_2]}, \quad K_{\text{дII}} = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{CoOH}^+]}$$

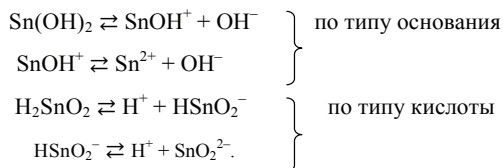
$\text{Sr}(\text{OH})_2$ – сильное основание (щелочь), диссоциирует практически полностью в одну ступень, отщепляя обе гидроксогруппы, в уравнении диссоциации ставят знак равенства:



Для сильного электролита выражение константы диссоциации не составляют.

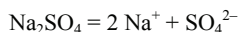
$\text{Sn}(\text{OH})_2$ – амфотерный гидроксид, слабый электролит, диссоциирует ступенчато и обратимо (в уравнении ставят знак обратимости), амфотерный

гидроксид также можно записать в форме кислоты H_2SnO_2 , диссоциация ее также протекает по правилам слабых электролитов:

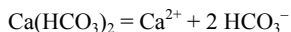


Для каждой реакции составляют выражение константы диссоциации.

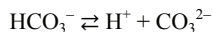
Na_2SO_4 – соль, сильный электролит, как и все соли, диссоциирует практически полностью в одну ступень, в уравнении диссоциации ставят знак равенства:



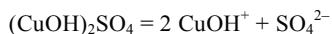
$\text{Ca(HCO}_3)_2$ – кислая соль, как и все соли – сильный электролит, в уравнении диссоциации по первой ступени ставят знак равенства:



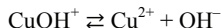
Ион HCO_3^- является остатком слабой кислоты, диссоциирует по правилам слабых электролитов (коэффициент 2 из предыдущего уравнения брать не следует – достаточно показать диссоциацию одного иона):



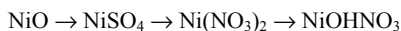
$(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ – основная соль, как и все соли – сильный электролит, в уравнении диссоциации по первой ступени ставят знак равенства:



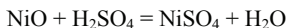
Ион CuOH^+ является остатком слабого основания, диссоциирует по правилам слабых электролитов (коэффициент 2 из предыдущего уравнения брать не следует – достаточно показать диссоциацию одного иона):



Пример 2. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах для следующих превращений:



При написании ионных уравнений реакций на ионы расписывают только сильные растворимые электролиты.

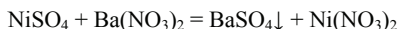
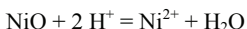
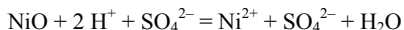


NiO – оксид, *неэлектролит*, не способен распадаться на ионы, *не расписывают* на ионы;

H_2SO_4 – кислота, сильный растворимый электролит, записывают в диссоциированном виде;

NiSO_4 – растворимая соль, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

H_2O – слабый электролит, не расписывают на ионы;

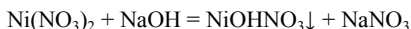
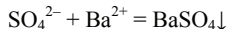
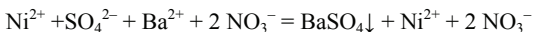


NiSO_4 – растворимая соль, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – растворимая соль, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

BaSO_4 – нерастворимая соль, сильный электролит, не расписывают на ионы;

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – растворимая соль, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

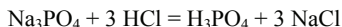
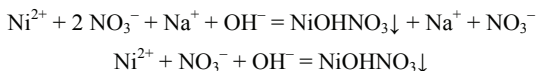


NiSO_4 – средняя соль, растворимая, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

NaOH – растворимое основание, щелочь, записывают в диссоциированном виде;

NiOHNO_3 – основная соль, сильный электролит, *нерастворима* (как и большинство основных солей), не расписывают на ионы;

NaNO_3 – растворимая соль, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

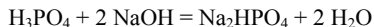
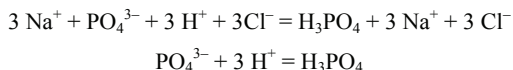


Na_3PO_4 – средняя соль, растворимая, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

HCl – кислота, сильный растворимый электролит, записывают в диссоциированном виде;

H_3PO_4 – кислота, *слабый* электролит, растворимая, не расписывают на ионы;

NaCl – средняя соль, растворимая, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

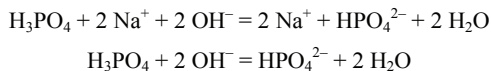


H_3PO_4 – кислота, *слабый* электролит, растворимая, не расписывают на ионы;

NaOH – щелочь, сильный электролит, записывают в диссоциированном виде;

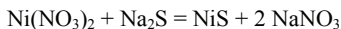
Na_2HPO_4 – кислая соль, сильный электролит, *растворима*, как и все кислые соли, следует *расписать* на ионы, но только *по первой ступени*;

H_2O – вода, слабый электролит, не расписывают на ионы;

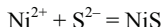
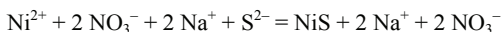


Пример 3. По заданному ионному уравнению напишите соответствующее молекулярное уравнение: $\text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{NiS}$

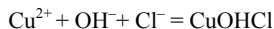
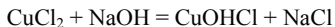
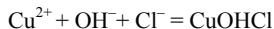
При решении данного задания следует подобрать соединения так, чтобы ионам в предложенном сокращенном уравнении соответствовали сильные растворимые электролиты – растворимые соли, сильные кислоты или основания.



Составим полное и затем сокращенное ионное уравнение, если оно совпадет с заданным, то задание выполнено корректно:



Если в сокращенном ионном уравнении даны три частицы, то следует составить из двух формулу сильного растворимого электролита:



7.8. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Для предложенных соединений укажите их класс. Напишите уравнения возможных реакций (в молекулярной и ионной формах) взаимодействия с H_2SO_4 и NaOH . Для электролитов напишите уравнения диссоциации (для слабых электролитов составьте выражения констант диссоциации).

1	$\text{P}_2\text{O}_5, \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{AlOHSO}_4, \text{HNO}_3$
2	$\text{CaO}, \text{KHSO}_3, \text{Be}(\text{OH})_2, \text{AlCl}_3, \text{HCl}$
3	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}, \text{SiO}_2, \text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Al}(\text{OH})_3$
4	$\text{Li}_2\text{O}, \text{Cr}(\text{NO}_3)_3, \text{HMnO}_4, \text{CaHPO}_4, \text{Pb}(\text{OH})_2$
5	$\text{MgOHCl}, \text{ZnO}, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Ca}(\text{OH})_2$
6	$\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{FeO}, \text{ZnCl}_2, \text{H}_2\text{CO}_3$
7	$\text{SnOHCl}, \text{SeO}_2, \text{Zn}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{Sr}(\text{OH})_2$
8	$(\text{NiOH})_2\text{SO}_4, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{KOH}$
9	$\text{SO}_3, \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{HBr}, \text{Cr}(\text{OH})_3$

10	$\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3, \text{CuO}, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Al}(\text{OH})_3$
11	$\text{CdO}, \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Na}_3\text{PO}_4, (\text{MnOH})_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SiO}_3$
12	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, \text{HCl}, \text{NaHS}, \text{ZnO}, \text{Mn}(\text{OH})_2$
13	$\text{CuOHNO}_3, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{Na}_2\text{SiO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{HF}$
14	$\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2, \text{MgCl}_2, \text{HCN}, \text{NiO}, \text{Cr}(\text{OH})_3$
15	$\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2, \text{N}_2\text{O}_5, \text{BaBr}_2, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Sn}(\text{OH})_2$
16	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{LiOH}, \text{K}_2\text{HAsO}_4, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3$
17	$\text{CoO}, \text{HBr}, \text{Mn}(\text{OH})_2, \text{AlOH}(\text{NO}_3)_2, \text{Cr}(\text{OH})_3$
18	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{CoOHNO}_3, \text{H}_2\text{SiO}_3$
19	$\text{Co}(\text{OH})_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{NaHSe}, \text{NiCl}_2, \text{H}_2\text{CO}_3$
20	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{CrOHNO}_3, \text{NaOH}, \text{BeO}$
21	$\text{SnO}, \text{K}_2\text{SO}_3, \text{Ba}(\text{HCO}_3)_2, \text{HNO}_2, \text{Mg}(\text{OH})_2$
22	$\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{SnOHCl}, \text{HCN}, \text{Be}(\text{OH})_2$
23	$\text{CO}_2, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{K}_2\text{HPO}_4, \text{HF}, \text{Fe}(\text{OH})_3$
24	$\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{FeCl}_3, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$
25	$\text{SO}_2, \text{Bi}(\text{OH})_3, \text{Sr}(\text{NO}_3)_2, \text{HNO}_3, \text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$
26	$\text{Sn}(\text{OH})_2, \text{CuO}, \text{K}_2\text{SO}_3, (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SiO}_3$
27	$\text{Be}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{NiSO}_4, (\text{SnOH})_2\text{SO}_4, \text{HBr}$
28	$(\text{FeOH})_2\text{SO}_4, \text{P}_2\text{O}_5, \text{Sn}(\text{OH})_2, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_3\text{PO}_4$
29	$\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{BeO}, \text{MnCl}_2, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Ba}(\text{OH})_2$
30	$\text{CO}_2, \text{K}_2\text{SiO}_3, \text{HPO}_3, \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{AlOHNO}_3$

2. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах для следующих превращений:

1	$(\text{NiOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
2	$\text{Na}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnOHCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
	$\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{KHS} \rightarrow \text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}$

3	$\text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuOHCl} \rightarrow \text{Cu(OH)}_2$
	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$
4	$\text{Pb(OH)}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb(OH)}_2 \rightarrow \text{PbOHNO}_3 \rightarrow \text{Pb(NO}_3)_2$
	$\text{K}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HAsO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{AsO}_4$
5	$\text{Cr(OH)}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{Cr(NO}_3)_3 \rightarrow \text{Cr(OH)}_2\text{NO}_3 \rightarrow \text{Cr(NO}_3)_3$
	$\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{Ba(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3$
6	$\text{Co(NO}_3)_2 \rightarrow \text{CoOHNO}_3 \rightarrow \text{Co(OH)}_2 \rightarrow \text{CoSO}_4 \rightarrow \text{CoCl}_2$
	$\text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{KHSO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3$
7	$\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al(NO}_3)_3 \rightarrow \text{AlOH(NO}_3)_2 \rightarrow \text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2$
	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KHCO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$
8	$\text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe(OH)}_2\text{Cl} \rightarrow \text{FeCl}_3$
	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{NaHS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NaHS}$
9	$\text{MnSO}_4 \rightarrow (\text{MnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn(NO}_3)_2 \rightarrow \text{MnOHNO}_3$
	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
10	$\text{K}_2\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Sn(OH)}_2 \rightarrow \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnOHCl} \rightarrow \text{SnCl}_2$
	$\text{CaSO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Ca(HSO}_3)_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 \rightarrow \text{Ca(HSO}_3)_2$
11	$\text{Cu(NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuOHNO}_3 \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2$
	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KHCO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$
12	$(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{Zn(NO}_3)_2$
	$\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NaHS} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{NaCl}$
13	$\text{Ni(NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{NiOHCl} \rightarrow \text{NiCl}_2 \rightarrow \text{Ni(NO}_3)_2$
	$\text{KHSO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
14	$\text{PbOHNO}_3 \rightarrow \text{Pb(OH)}_2 \rightarrow \text{PbOHNO}_3 \rightarrow \text{Pb(NO}_3)_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_2$
	$\text{SrCO}_3 \rightarrow \text{Sr(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$

15	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{CrOHSO}_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NaCrO}_2$
	$\text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{NaHSe} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{NaCl}$
16	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{FeOH}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NaFeO}_2$
	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$
17	$\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuOHCl} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$
	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
18	$\text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoOHCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2$
	$\text{KHSe} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{KHSe} \rightarrow \text{K}_2\text{Se} \rightarrow \text{KCl}$
19	$\text{MnCl}_2 \rightarrow \text{MnOHCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$
	$\text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{SrSO}_3$
20	$\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuOHNO}_3$
	$\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{NaHS} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}$
21	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{AlOHSO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{AlCl}_3$
	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3$
22	$\text{SnOHCl} \rightarrow \text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnOHCl} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SnO}_2$
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HAsO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$
23	$\text{FeOHSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{FeCl}_3$
	$\text{BaSO}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{HSO}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_3$
24	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{NiOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NiOHNO}_3$
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
25	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2$
	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
26	$\text{MnSO}_4 \rightarrow (\text{MnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnCl}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$
	$\text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{KHS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$
27	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{KCrO}_2$
	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{BaSO}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{HSO}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$

28	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{MgOHCl} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgOHNO}_3$
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4$
29	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnCl}_2$
	$\text{NaHSe} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{NaHSe} \rightarrow \text{H}_2\text{Se}$
30	$\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NiOHNO}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiSO}_4$
	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4$

3. По заданным ионным уравнениям напишите соответствующие молекулярные уравнения.

1	$\text{Sn}^{2+} + 4 \text{OH}^- = \text{SnO}_2^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	16	$\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Br}^- = \text{CdOHBr}$
2	$\text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- + 2\text{Cl}^- = \text{CrOHCl}_2$	17	$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^- = \text{ZnO}_2^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2$	18	$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{HgS}$
4	$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$	19	$\text{HSO}_3^- + \text{OH}^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
5	$\text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CoCO}_3$	20	$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{ZnCO}_3$
6	$\text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CoS}$	21	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$
7	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$	22	$2 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{H}_2\text{PO}_4^-$
8	$\text{Be}^{2+} + 4 \text{OH}^- = \text{BeO}_2^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	23	$\text{NiOHCl} + \text{H}^+ = \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$
9	$2 \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{SO}_3$	24	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2$
10	$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = \text{CaSO}_3$	25	$\text{Sr}^{2+} + \text{SiO}_3^{2-} = \text{SrSiO}_3$
11	$\text{Co}^{2+} + \text{OH}^- + \text{NO}_3^- = \text{CoOHNO}_3$	26	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$
12	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Pb}(\text{OH})_2$	27	$\text{Bi}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Bi}(\text{OH})_3$
13	$3\text{Cu}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} = \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	28	$\text{H}^+ + \text{S}^{2-} = \text{HS}^-$
14	$2 \text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{SiO}_3$	29	$\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = \text{MgSO}_3$
15	$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{OH}^- = \text{FeOHCl}$	30	$\text{Co}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- = \text{CoOHCl}$

7.9. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Вода является слабым электролитом. Уравнение диссоциации



Константа диссоциации воды

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 298 \text{ K)}$$

Произведение равновесных концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов называют ионным произведением воды (K_w). Как следует из выражения константы диссоциации,

$$K_w = K[\text{H}_2\text{O}].$$

Пренебрегая продиссоциировавшей частью молекул воды, можно принять равновесную концентрацию молекул $[\text{H}_2\text{O}]$ равной общему количеству вещества воды в одном литре, т. е.

$$[\text{H}_2\text{O}] \approx \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Тогда при 298 K (25 °C)

$$K_w = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Ионное произведение воды

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (при } T = 298 \text{ K)}.$$

При данной температуре ионное произведение воды является постоянной величиной для любых разбавленных водных растворов. Зная концентрацию ионов H^+ , можно рассчитать концентрацию OH^- , и наоборот.

Поскольку степенные выражения неудобны в количественных расчетах, их заменяют логарифмическими функциями, имеющими специальные обозначения и названия. Для характеристики среды, как правило, используют *водородный показатель*:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

В нейтральной среде

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л, } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-7} = 7.$$

В кислой среде

$[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, $-\lg[\text{H}^+] > \lg 10^{-7}$, $-\lg[\text{H}^+] < 7$, т. е. $\text{pH} < 7$.

В щелочной среде

$[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, $-\lg[\text{H}^+] < \lg 10^{-7}$, $-\lg[\text{H}^+] > 7$, т. е. $\text{pH} > 7$.

Значения концентраций ионов H^+ или OH^- , а также показатель pH являются количественной характеристикой среды раствора (кислой, нейтральной, щелочной).

Количественная характеристика	Среда раствора		
	Кислая	Нейтральная	Щелочная
pH	< 7	$= 7$	> 7
$[\text{H}^+]$, моль/л	$> 10^{-7}$	10^{-7}	$< 10^{-7}$
$[\text{OH}^-]$, моль/л	$< 10^{-7}$	10^{-7}	$> 10^{-7}$

7.10. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

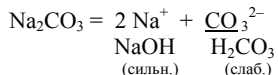
Гидролиз солей – взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к смещению ионного равновесия воды и изменению pH-среды.

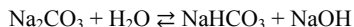
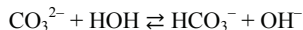
В реакциях гидролиза участвуют ионы слабых электролитов: катионы слабых оснований и анионы слабых кислот. В ходе гидролиза образуются слабодиссоциированные или труднорастворимые продукты. Следствием гидролиза является нарушение равновесия в системе



В результате среда становится либо кислой ($\text{pH} < 7$), либо щелочной ($\text{pH} > 7$).

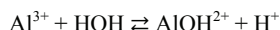
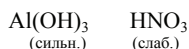
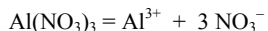
1. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, – гидролиз по аниону (протекает преимущественно по первой ступени):





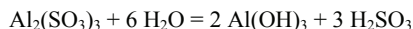
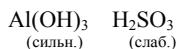
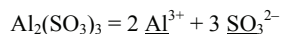
Реакция сопровождается образованием ионов OH^- . Раствор карбоната натрия характеризуется щелочной средой, $\text{pH} > 7$.

2. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, – гидролиз по катиону (протекает преимущественно по первой ступени):



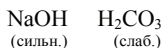
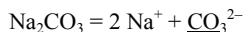
Реакция сопровождается образованием ионов H^+ . Раствор сульфата никеля (II) характеризуется кислой средой, $\text{pH} < 7$.

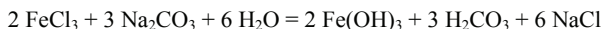
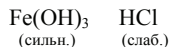
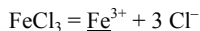
3. Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой, подвергается практически полному, необратимому гидролизу:



В данном случае гидролиз идет и по катиону, и по аниону с образованием сразу двух слабых электролитов. Среда зависит от относительной силы образующихся в результате гидролиза кислоты и основания.

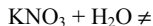
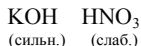
4. Совместному гидролизу подвергаются две соли, одна из которых образована слабым основанием и сильной кислотой, другая – сильным основанием и слабой кислотой:





Гидролиз, как и в предыдущем случае, идет и по катиону, и по аниону с образованием сразу двух слабых электролитов. Среда зависит от силы образующихся в результате гидролиза кислоты и основания.

5. Соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, не гидролизуется:



Соль гидролизу не подвергается, pH = 7.

7.11. СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Гидролиз обратим, равновесие в системе смещено в направлении образования более слабого электролита – воды, т. е. в направлении обратной реакции. Глубину прохождения гидролиза можно количественно охарактеризовать степенью гидролиза.

Степень гидролиза (h) – отношение количества вещества (соли), подвергшегося гидролизу, к общему количеству растворенного вещества.

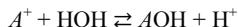
Значение *h* выражают в долях единицы или процентах. Степень гидролиза зависит от природы соли, концентрации раствора соли и температуры.

- Степень гидролиза соли тем больше, чем слабее основание или кислота, образующие соль.

- Повышение температуры приводит к увеличению степени гидролиза, так как гидролиз – эндотермический процесс.

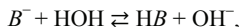
- Степень гидролиза увеличивается при разбавлении раствора (уменьшении концентрации).

Добавление кислоты приводит к смещению равновесия гидролиза соли AB по катиону



влево, т. е. к уменьшению степени гидролиза, а добавление щелочи – к увеличению степени гидролиза, ослабить гидролиз можно добавлением кислоты.

Равновесие гидролиза соли по аниону,



при добавлении кислоты смещается вправо, гидролиз усиливается, ослабить гидролиз можно добавлением щелочи.

7.12. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ

Пример 1. Рассчитайте концентрацию ионов H^+ , ОН^- и pH в растворе NaOH с концентрацией 0,1 моль/л.

Составим уравнение диссоциации NaOH:



Из уравнения видно, что при диссоциации 1 моль NaOH в растворе появляется 1 моль ионов ОН^- , следовательно, если в 1 литре раствора содержится 0,1 моль NaOH, тогда концентрация ОН^- в этом растворе также будет равна 0,1 моль/л.

$$[\text{ОН}^-] = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Из уравнения ионного произведения воды рассчитывают концентрацию ионов H^+ :

$$K_w = [\text{H}^+][\text{ОН}^-] = 10^{-14}.$$
$$\text{H}^+ = \frac{K_w}{[\text{ОН}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Рассчитывают pH раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-13} = 13.$$

Пример 2. Напишите уравнения реакций гидролиза NiSO_4 , NaHCO_3 .
Укажите область значений pH растворов ($>$, \approx , $<$ 7).

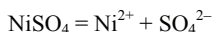
При рассмотрении гидролиза солей следует помнить:

- гидролиз по катиону или по аниону – реакция обратимая (в уравнении ставят знак \rightleftharpoons);
- в растворе присутствует незначительное количество ионов H^+ и OH^- , возникших за счет диссоциации воды:

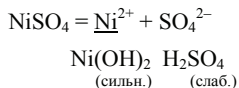


Уравнение реакции гидролиза NiSO_4 (по первой ступени).

1. Уравнение диссоциации соли:

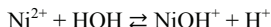


2. Указывают, катионом какого основания (сильного или слабого) и анионом какой кислоты (сильной или слабой) образована соль:



3. Гидролизу подвергается ион слабого электролита – Ni^{2+} .

4. В ходе первой ступени гидролиза ион Ni^{2+} связывает из воды ион OH^- – ион противоположного заряда (только один), в результате образуется NiOH^+ .
Оставшиеся от воды ионы H^+ создают в растворе кислую среду $\text{pH} < 7$:



5. Молекулярное уравнение:

в левой части записывают формулу соли (NiSO_4), добавляют воду;

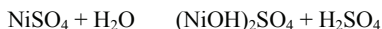
в правой части – правую часть краткого ионного уравнения:



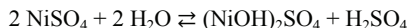
К каждой *заряженной* частице приписывают ион противоположного заряда (ион сильного электролита) – SO_4^{2-} .



Составляют формулы в соответствии с зарядами.



6. Расставляют коэффициенты.



Уравнение реакции гидролиза NaHCO_3 .

1. Уравнение диссоциации соли:

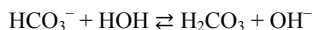


2. Указывают, катионом какого основания (сильного или слабого) и анионом какой кислоты (сильной или слабой) образована соль:



3. Гидролизу подвергается ион слабого электролита – HCO_3^- .

4. В ходе гидролиза ион HCO_3^- связывает из воды ион H^+ – ион противоположного заряда, в результате образуется H_2CO_3 – электронейтральная молекула. Оставшиеся от воды ионы OH^- создают в растворе щелочную среду $\text{pH} > 7$:



5. Молекулярное уравнение:

в левой части записывают формулу соли (NaHCO_3), добавляют воду;

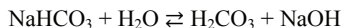
в правой части – правую часть краткого ионного уравнения:



К каждой *заряженной* частице приписывают ион противоположного заряда (ион сильного электролита) – Na^+ ; к H_2CO_3 противоион не приписывают (электронейтральная частица).



Проверяют правильность формул в соответствии с зарядами.



6. Коэффициенты в данном случае не требуются.

7.13. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Рассчитайте концентрацию ионов H^+ , OH^- и pH в растворе электролита с указанной концентрацией.

№	Электролит	Концентрация, моль/л	№	Электролит	Концентрация, моль/л
1	HCl	1	16	KOH	0,001
2	NaOH	0,1	17	HNO ₃	1
3	KOH	0,01	18	HCl	0,001
4	HNO ₃	1	19	NaOH	0,1
5	HCl	0,001	20	KOH	0,001
6	NaOH	0,1	21	HNO ₃	0,1
7	KOH	0,001	22	HCl	0,01
8	HNO ₃	0,1	23	NaOH	0,1
9	HCl	0,01	24	KOH	0,01
10	NaOH	1	25	HNO ₃	1
11	KOH	0,01	26	HCl	0,001
12	HNO ₃	1	27	NaOH	0,1
13	NaOH	0,001	28	KOH	0,01
14	KOH	0,1	29	HNO ₃	1
15	HNO ₃	0,001	30	NaOH	0,01

2. Рассмотрите возможность протекания гидролиза солей, укажите область значений pH растворов ($>$, \approx , $<$ 7), ответ подтвердите уравнениями реакций.

№	Формулы солей	№	Формулы солей
1	ZnSO ₄ , NaCN, KNO ₃	16	NiCl ₂ , Ba(NO ₃) ₂ , Na ₂ SO ₄
2	CuCl ₂ , Na ₂ SO ₃ , Li ₂ SO ₄	17	CoSO ₄ , K ₂ SO ₃ , KNO ₃

3	NaCl, Na ₂ CO ₃ , Fe(NO ₃) ₃	18	KCH ₃ COO, CrCl ₃ , Ca(NO ₃) ₂
4	NaF, FeSO ₄ , NaNO ₃	19	Zn(NO ₃) ₂ , NaNO ₃ , Na ₂ Se
5	Na ₂ SO ₄ , AlCl ₃ , KNO ₂	20	NaCl, Na ₂ HPO ₄ , Ni(NO ₃) ₂
6	MnSO ₄ , NaCH ₃ COO, KNO ₃	21	NaHS, NH ₄ NO ₃ , KBr
7	KNO ₃ , CoCl ₂ , Na ₃ PO ₄	22	BaCl ₂ , KCN, MgSO ₄
8	NH ₄ Cl, K ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄	23	Na ₂ SO ₄ , Al(NO ₃) ₃ , NaHSe
9	KClO ₄ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ , NaHS	24	KHCO ₃ , FeCl ₃ , Ca(NO ₃) ₂
10	CoSO ₄ , KCl, Li ₂ SO ₃	25	NaNO ₃ , Cu(NO ₃) ₂ , Sr(NO ₂) ₂
11	Pb(NO ₃) ₂ , KHSO ₃ , NaI	26	MnCl ₂ , Ba(NO ₃) ₂ , K ₂ HPO ₄
12	NaNO ₃ , SnCl ₂ , Ba(NO ₂) ₂	27	KI, ZnCl ₂ , KHCO ₃
13	Li ₂ CO ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , KCl	28	K ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , KHSe
14	Cr ₂ (SO ₄) ₃ , K ₃ PO ₄ , NaClO ₄	29	Cr(NO ₃) ₃ , K ₂ S, NaI
15	Na ₂ S, SnSO ₄ , CaCl ₂	30	KNO ₃ , AlBr ₃ , Ca(NO ₂) ₂

8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

8.1. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Степень окисления – условный заряд атома в соединении, рассчитанный исходя из предположения, что характер химических связей – ионный.

1. Степень окисления атома элемента в простом веществе, например в H_2 , N_2 и т. д., равна нулю. Степень окисления металлов в элементарном состоянии также принимается равной нулю.
2. Степень окисления атома в виде простого иона в соединении, имеющем ионное строение, равна заряду данного иона, например Na^+I^- , $\text{Mg}^{2+}\text{Cl}_2^-$.
3. В соединениях с ковалентными полярными связями отрицательный заряд относят к более электроотрицательному элементу, причем принимают следующие степени окисления:
 - степень окисления фтора в соединениях равна -1 ;
 - атомы кислорода в большинстве соединений проявляют степень окисления, равную -2 . Исключения составляют пероксиды (H_2O_2), где степень окисления кислорода -1 , надпероксиды (KO_2), степень окисления равна $-1/2$, озониды (KO_3) степень окисления $-1/3$, во фторокислороде OF_2 степень окисления кислорода равна $+2$;
 - степень окисления атомов водорода в соединениях $+1$, за исключением гидридов металлов, например LiH , где степень окисления атома водорода -1 ;
 - щелочные и щелочноземельные металлы проявляют в соединениях степень окисления $+1$ и $+2$ соответственно.

Алгебраическая сумма степеней окисления атомов элементов в составе частицы равна заряду этой частицы. Для определения степени окисления атомов элементов составляют простейшие алгебраические уравнения. Например, в SO_2 , K_2SO_4 степень окисления серы (x):

$$\text{SO}_2 \quad x + 2 \cdot (-2) = 0, \quad x = +4.$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \quad 2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0, \quad x = +6.$$

Заряд иона равен алгебраической сумме степеней окисления атомов элементов, входящих в его состав:

$$\text{NO}_3^- \quad x + 3 \cdot (-2) = -1, \quad x = +5.$$

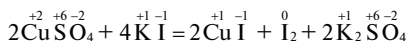
$$\text{SO}_3^{2-} \quad x + 3 \cdot (-2) = -2, \quad x = +4.$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \quad 2x + 7 \cdot (-2) = -2, \quad x = +6.$$

Аналогичным способом можно определить степень окисления атомов элементов в любых соединениях.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, в ходе которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов.

Например, реакция



является окислительно-восстановительной, так как изменяется степень окисления атомов меди и йода.

Процесс потери частиц электронов называется *окислением*, а процесс присоединения электронов – *восстановлением*.

Окислитель в ходе реакции присоединяет электроны, понижая свою степень окисления.

Восстановитель отдает электроны, его степень окисления повышается.

Соединения, в состав которых входят атомы элементов в своей высшей степени окисления (высшая степень окисления, как правило, равна номеру группы), в окислительно-восстановительных реакциях могут выступать только в качестве окислителей. Например, $\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$, $\overset{+5}{\text{NaNO}_3}$, $\overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, $\overset{+6}{\text{K}_2\text{CrO}_4}$ и др.

Соединения, содержащие атомы элементов в их низшей степени окисления (низшая степень окисления неметаллов равна ($N_{\text{группы}} - 8$), у металлов низшая степень окисления – 0), могут выступать в рассматриваемых процессах только в качестве восстановителей. Например, $\overset{-2}{\text{Na}_2\text{S}}$, $\overset{-3}{\text{NH}_3}$, $\overset{0}{\text{Zn}}$, $\overset{0}{\text{Al}}$.

Соединения, содержащие атомы элементов в промежуточной степени окисления, способны проявлять как окислительные свойства (при взаимодействии с более сильными восстановителями), так и восстановительные

(при взаимодействии с более сильными окислителями). Например, NaNO_2^{+3} , $\text{K}_2\text{SO}_3^{+4}$, MnO_2^{+4} , Cl_2^0 и др.

8.2. СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Существует несколько способов составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Для вывода коэффициентов при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций необходимо соблюдение:

- материального баланса (число атомов элементов в левой и правой частях должно быть одинаково);
- электронного баланса: число электронов, отданных восстановителем (Red), должно быть равно числу электронов, принятых окислителем (Ox).

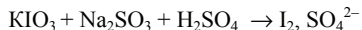
При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах, используют метод ионно-электронного баланса, при этом часто возникает необходимость учитывать среду (H^+ , OH^- , H_2O).

8.2.1. ПРАВИЛА СОСТАВЛЕНИЯ ПОЛУРЕАКЦИЙ В РАЗНЫХ СРЕДАХ

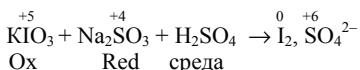
- В кислой среде недостаток n атомов кислорода уравнивают $n \text{ H}_2\text{O}$, в противоположной части атомы водорода уравнивают $2n \text{ H}^+$.
- В щелочной среде недостаток n кислорода уравнивают $2n \text{ OH}^-$, в противоположной части $n \text{ H}_2\text{O}$.
- В нейтральной среде в левой части $n \text{ H}_2\text{O}$ (n – разница атомов кислорода в левой и правой частях), справа $2n \text{ H}^+$ (если атомы кислорода уравнились) или $2n \text{ OH}^-$ (если атомы кислорода не уравнились).

Следует помнить, что правила носят рекомендательный характер.

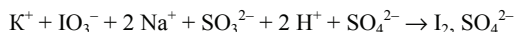
8.2.2. ОВР в КИСЛОЙ СРЕДЕ



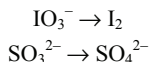
1. Рассчитывают степени окисления тех атомов элементов, которые ее изменяют, определяют окислитель, восстановитель и среду:



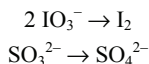
2. Составляют ионную схему реакции:



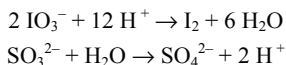
3. Разбивают реакцию на две полуреакции:



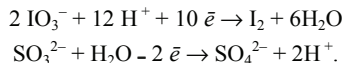
4. Уравнивают количество атомов элементов, изменяющих степень окисления:



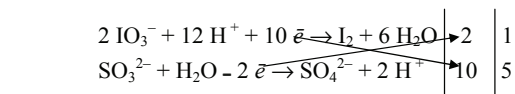
5. При необходимости уравнивают количество кислорода и водорода:



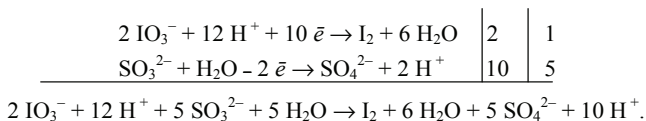
6. По изменению степени окисления подсчитывают количество отданных или принятых электронов:



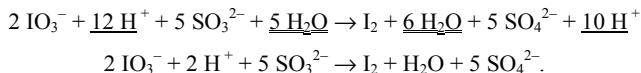
7. Исходя из того, что количество отданных и принятых электронов должно быть равно, выводят коэффициенты, при необходимости сокращают их:



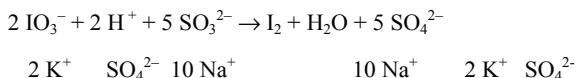
8. Составляют суммарное ионное уравнение реакции: складывают левые и правые части обеих полуреакций, предварительно умножив каждую частицу на коэффициенты:



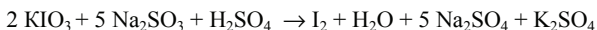
9. При необходимости приводят подобные – сокращают одинаковые частицы в левой и правой частях уравнения.



10. Приводят к балансу противоионы:



11. Составляют суммарное молекулярное уравнение реакции, расставляют коэффициенты:



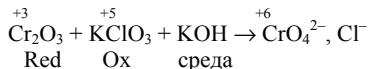
12. Проверка правильности расстановки коэффициентов по кислороду:

$$\underbrace{2 \cdot 3 + 5 \cdot 3 + 4}_{25} = \underbrace{1 + 5 \cdot 4 + 4}_{25}$$

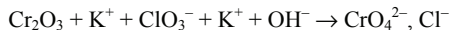
8.2.3. ОВР в ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ



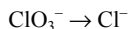
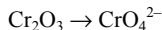
1. Рассчитывают степени окисления тех атомов элементов, которые ее изменяют, определяют окислитель, восстановитель и среду:



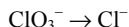
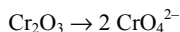
2. Составляют ионную схему реакции:



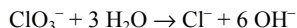
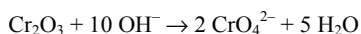
3. Разбивают реакцию на две полуреакции:



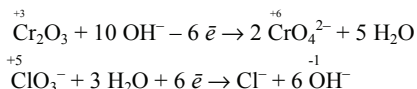
4. Уравнивают количество атомов элементов, изменяющих степень окисления:



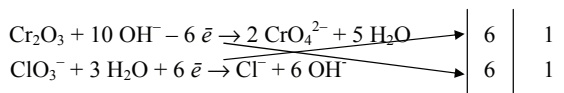
5. При необходимости уравнивают количество кислорода и водорода:



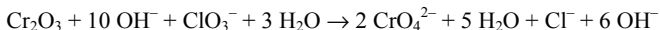
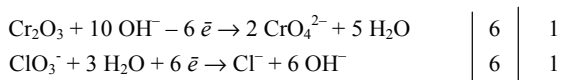
6. По изменению степени окисления подсчитывают количество отданных или принятых электронов:



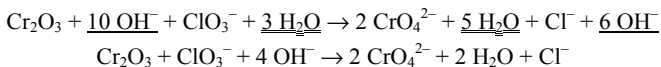
7. Исходя из того, что количество отданных и принятых электронов должно быть равно, выводят коэффициенты, при необходимости сокращают их:



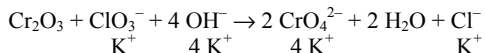
8. Составляют суммарное ионное уравнение реакции: складывают левые и правые части обеих полуреакций, предварительно умножив каждую частицу на соответствующие коэффициенты:



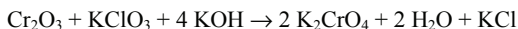
9. При необходимости сокращают одинаковые частицы в левой и правой частях ионного уравнения:



10. Приводят к балансу противоионы:



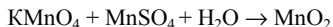
11. Составляют суммарное молекулярное уравнение реакции с найденными коэффициентами:



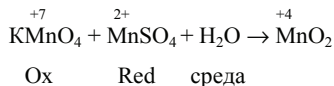
12. Проверка правильности расстановки коэффициентов по кислороду:

$$\begin{array}{ccc} 3 + 3 + 4 & = & 2 \cdot 4 + 2 \\ \underbrace{\hspace{1.5cm}} & & \underbrace{\hspace{1.5cm}} \\ 10 & & 10 \end{array}$$

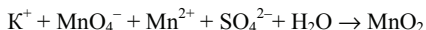
8.2.4. ОВР в НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ



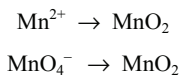
1. Рассчитывают степени окисления тех атомов элементов, которые ее изменяют, определяют окислитель, восстановитель и среду:



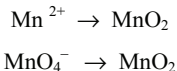
2. Составляют ионную схему реакции:



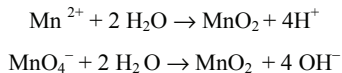
3. Разбивают реакцию на две полуреакции:



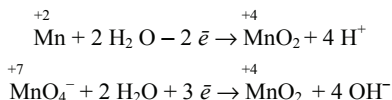
4. Уравнивают количество атомов элементов, изменяющих степень окисления:



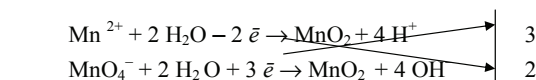
5. При необходимости уравнивают количество кислорода и водорода:



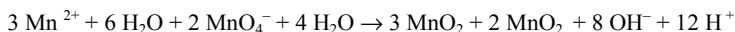
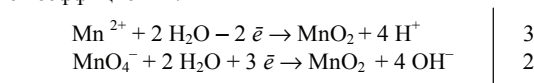
6. По изменению степени окисления подсчитывают количество отданных или принятых электронов:



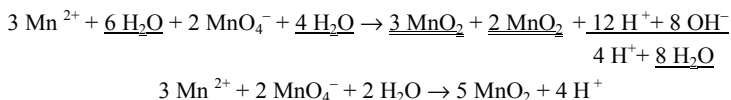
7. Исходя из того, что количество отданных и принятых электронов должно быть равно, выводят коэффициенты, при необходимости сокращают их:



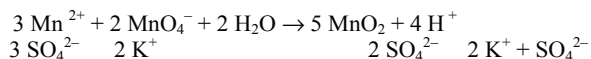
8. Составляют суммарное ионное уравнение реакции: складывают левые и правые части обеих полуреакций, предварительно умножив каждую частицу на соответствующие коэффициенты:



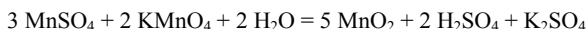
9. При необходимости сокращают одинаковые частицы в левой и правой частях ионного уравнения:



10. Приводят к балансу противоионы:



11. Составляют суммарное молекулярное уравнение реакции с найденными коэффициентами:

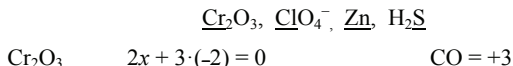


12. Проверка правильности расстановки коэффициентов по кислороду:

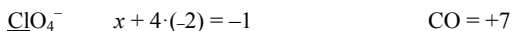
$$\underbrace{3 \cdot 4 + 2 \cdot 4 + 2}_{22} = \underbrace{5 \cdot 2 + 2 \cdot 4 + 4}_{22}$$

8.3. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ

Пример 1. Укажите степень окисления (CO) подчеркнутых атомов элементов в предложенных частицах, а также их высшую и низшую степени окисления. Объясните, какую роль могут выполнять указанные частицы в окислительно-восстановительных реакциях: только окислитель (Ox), только восстановитель (Red), окислитель и восстановитель (Ox и Red).



Хром – элемент VI группы, следовательно, высшая степень окисления его +6, т. к. хром является металлом, то его низшая степень окисления 0. В данном случае хром проявляет промежуточную степень окисления, следовательно, в окислительно-восстановительных реакциях данная частица может быть и окислителем, и восстановителем (Ox и Red).



Хлор – элемент VII группы, следовательно, высшая степень окисления его +7, хлор – неметалл, следовательно низшая степень окисления его $7 - 8 = -1$. В окислительно-восстановительных реакциях $\underline{\text{Cl}}\text{O}_4^-$ может быть только окислителем (Ox).



Цинк – элемент II группы, следовательно, высшая степень окисления его +2, цинк – металл, низшая степень окисления – 0. В окислительно-восстановительных реакциях Zn может быть только восстановителем (Red).



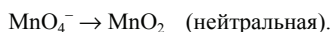
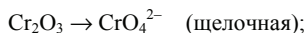
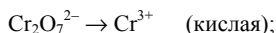
Сера – элемент VI группы, значит, его высшая степень окисления +6, низшая степень окисления серы $6 - 8 = -2$, следовательно, в окислительно-восстановительных реакциях H_2S может быть только восстановителем (Red).

Оформление:



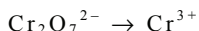


Пример 2. Составьте уравнение полуреакций в заданной среде:



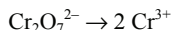
Алгоритм составления уравнения полуреакции:

1. Рассчитывают степени окисления атомов элементов, которые ее изменяют.
2. Уравнивают их количество (при необходимости).
3. В соответствии с правилами среды уравнивают количество атомов кислорода и водорода.
4. Указывают количество отданных или принятых электронов.

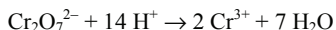


1. Степень окисления изменяет хром: с +6 в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до +3 в Cr^{3+} ;

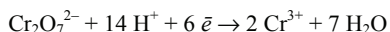
2. Уравнивают количество атомов хрома:

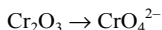


3. В правую часть для восполнения недостатка 7 атомов кислорода запишем 7 H_2O ; в левую часть для уравнивания водорода запишем 14 H^+ :

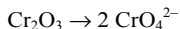


4. Степень окисления изменяет хром с +6 до +3, принимая 3 \bar{e} , учитывая, что в полуреакции участвует 2 атома хрома, принимается 6 \bar{e} :

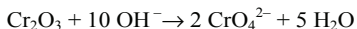




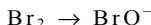
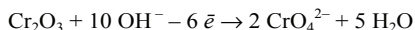
1. Степень окисления изменяет хром: с +3 в Cr_2O_3 до +6 в CrO_4^{2-} ;
2. Уравнивают количество атомов хрома:



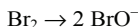
3. В левой части недостаток 5 атомов кислорода, добавим 10 OH^- ;
в правую часть для уравнивания водорода и кислорода запишем 5 H_2O :



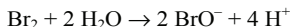
4. Степень окисления изменяет хром с +3 до +6, отдавая $3\bar{e}$, учитывая, что в полуреакции участвует 2 атома хрома, отдается $6\bar{e}$:



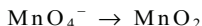
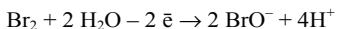
1. Степень окисления изменяет бром: с 0 в Br_2 до +1 в BrO^- ;
2. Уравнивают количество атомов брома:



3. Разница по кислороду в обеих частях (с учетом коэффициента) составляет 2 атома, следовательно, в левую часть необходимо записать 2 H_2O , при этом кислород в обеих частях уравнивается, следовательно, необходимо уравнивать в правой части водород, добавив 4H^+ :

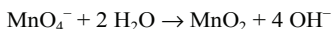


4. Степень окисления изменяет бром с 0 до +1, отдавая $1\bar{e}$, учитывая, что в полуреакции участвует 2 атома брома, отдается $2\bar{e}$:

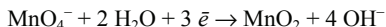


1. Степень окисления изменяет марганец: с +7 в MnO_4^- до +4 в MnO_2 ;
2. Количество атомов марганца в обеих частях одинаково, коэффициенты не требуются.

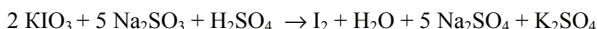
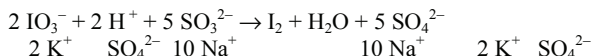
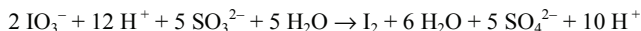
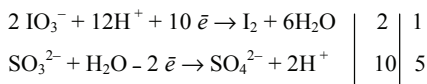
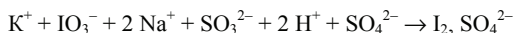
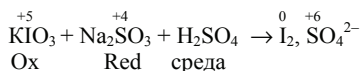
3. Разница по кислороду в обеих частях составляет 2 атома, следовательно, в левую часть необходимо записать 2 H_2O , при этом кислород в обеих частях не уравнился, следовательно, необходимо уравнивать его, добавив в правой части 4 OH^- :



4. Степень окисления изменяет марганец с +7 до +4, принимая $3\bar{e}$:



Пример 2. Запишите электронно-ионные уравнения полуреакций, ионное и молекулярное уравнения реакции, соответствующее данному превращению:



8.4. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Рассчитайте и укажите степень окисления (CO) атомов подчеркнутых элементов в предложенных частицах. Объясните, какую роль могут выполнять предложенные частицы в окислительно-восстановительных реакциях: только окислитель (Ох), только восстановитель (Red), окислитель и восстановитель (Ох и Red).

1	<u>Cr</u> O ₃ ³⁻ , <u>Mn</u> O ₂ , <u>Pb</u> O ₂ , <u>Cr</u> ₂ O ₇ ²⁻	16	<u>P</u> ₂ O ₃ , <u>C</u> O, <u>Al</u> O ₂ ⁻ , <u>N</u> O ₃ ⁻
2	<u>Cd</u> , <u>Al</u> O ₂ ⁻ , <u>N</u> ₂ O, <u>N</u> O ₃ ⁻	17	<u>Zn</u> , H ₂ SO ₃ , HNO ₃ , <u>Cl</u> O ₄ ⁻
3	<u>Al</u> ₂ O ₃ , <u>Mn</u> O ₄ ⁻ , <u>Br</u> ⁻ , <u>Cr</u> O ₄ ²⁻	18	<u>Y</u> O ₃ ⁻ , NO ₂ , <u>Mn</u> ²⁺ , <u>Al</u>
4	<u>C</u> O ₂ , <u>Mn</u> O ₂ , <u>Mn</u> O ₄ ²⁻ , <u>Cl</u> ⁻	19	H ₂ S, <u>Cl</u> ₂ , <u>S</u> O ₄ ²⁻ , <u>Cr</u> ₂ O ₇ ²⁻
5	<u>N</u> O ₃ ⁻ , <u>N</u> O, <u>Cr</u> ₂ O ₇ ²⁻ , <u>S</u> O ₃ ²⁻	20	<u>S</u> O ₃ ²⁻ , <u>N</u> O ₂ ⁻ , <u>Cl</u> O ₄ ⁻ , <u>Br</u> ⁻
6	<u>Br</u> O ⁻ , <u>Br</u> ⁻ , <u>Cd</u> ²⁺ , <u>Cr</u> O ₄ ²⁻	21	<u>Cr</u> O ₂ ⁻ , <u>Re</u> O ₄ ⁻ , <u>Pb</u> O ₂ , <u>Cr</u> O ₄ ²⁻
7	<u>N</u> ₂ , <u>Cl</u> ⁻ , <u>Cr</u> O ₂ ⁻ , <u>B</u> ₄ O ₇ ²⁻	22	<u>N</u> O ₂ ⁻ , <u>Mn</u> O ₂ , <u>N</u> O ₂ , <u>Cu</u>
8	<u>Ti</u> O ²⁺ , <u>Cl</u> O ⁻ , <u>Cl</u> O ₃ ⁻ , <u>Mn</u> O ₄ ⁻	23	<u>S</u> O ₄ ²⁻ , <u>Cl</u> ₂ , <u>Mn</u> ²⁺ , <u>Cl</u> O ⁻

9	$\underline{\text{Mn}}\text{O}_4^{2-}, \underline{\text{NO}}_3^-, \underline{\text{NH}}_4^+, \underline{\text{ClO}}_3^-$	24	$\underline{\text{ClO}}_4^-, \underline{\text{Cl}}^-, \underline{\text{CrO}}_2^-, \underline{\text{F}}_2$
10	$\underline{\text{NH}}_4\text{OH}, \underline{\text{VO}}^{2+}, \underline{\text{Cl}}_2, \underline{\text{VO}}_3^-$	25	$\underline{\text{Ca}}, \underline{\text{NO}}_3^-, \underline{\text{BrO}}^-, \underline{\text{NO}}_2^-$
11	$\underline{\text{NO}}_2, \underline{\text{H}}_3\text{PO}_4, \underline{\text{HCl}}, \underline{\text{CrO}}_4^{2-}$	26	$\underline{\text{SO}}_4^{2-}, \underline{\text{CO}}, \underline{\text{H}}_2\underline{\text{S}}, \underline{\text{Mn}}\text{O}_4^{2-}$
12	$\underline{\text{NO}}_3^-, \underline{\text{ClO}}_3^-, \underline{\text{Mn}}, \underline{\text{S}}^{2-}$	27	$\underline{\text{CO}}_2, \underline{\text{Cr}}_2\text{O}_7^{2-}, \underline{\text{BrO}}^-, \underline{\text{SeO}}_4^{2-}$
13	$\underline{\text{Sn}}^{2+}, \underline{\text{CH}}_4, \underline{\text{SeO}}_4^{2-}, \underline{\text{ClO}}_3^-$	28	$\underline{\text{SeO}}_3^{2-}, \underline{\text{AlO}}_2^-, \underline{\text{Br}}^-, \underline{\text{ClO}}_3^-$
14	$\underline{\text{SnO}}_2, \underline{\text{N}}_2\text{O}, \underline{\text{MnO}}_2, \underline{\text{SO}}_3^{2-}$	29	$\underline{\text{ClO}}_3^-, \underline{\text{SO}}_4^{2-}, \underline{\text{TiO}}^+, \underline{\text{MnO}}_4^-$
15	$\underline{\text{Cl}}_2\text{O}, \underline{\text{I}}_2, \underline{\text{N}}_2\text{O}_3, \underline{\text{Cr}}_2\text{O}_7^{2-}$	30	$\underline{\text{I}}_2, \underline{\text{NO}}, \underline{\text{H}}_2\underline{\text{Se}}, \underline{\text{Cr}}_2\text{O}_7^{2-}$

2. Запишите электронно-ионные уравнения полуреакций, ионное и молекулярное уравнения реакции, соответствующей данному превращению.

1	$\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+}, \text{I}_2$
	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{KBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}_2, \text{SeO}_4^{2-}$
2	$\text{FeSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Br}^-$
	$\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2, \text{I}_2$
3	$\text{KCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$
	$\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$
4	$\text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2, \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$
5	$\text{KClO}_3 + \text{KCrO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$
	$\text{CrO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2, \text{Cr}^{3+}$
6	$\text{C} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2, \text{NO}_2$
	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$
7	$\text{KCrO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^-, \text{Ni}(\text{OH})_3\downarrow$
8	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{MnO}_2$
	$\text{BiCl}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{SnO}_3^{2-}, \text{Bi}$

9	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
	$\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^-, \text{Cl}^-$
10	$\text{KClO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
	$\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}, \text{Cr}^{3+}$
11	$\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2, \text{NO}$
	$\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{NaOH} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}, \text{IO}_3^-$
12	$\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}^-, \text{Fe}^{3+}$
13	$\text{KClO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^-, \text{Cl}^-$
	$\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_2$
14	$\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}, \text{I}^-$
	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}^{3+}, \text{MnO}_4^-$
15	$\text{KI} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}, \text{I}_2$
	$\text{KMnO}_4 + \text{V}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2, \text{VO}^{2+}$
16	$\text{FeCl}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{N}_2\text{O}$
	$\text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}, \text{MnO}_2$
17	$\text{MnSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
	$\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{S}$
18	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}, \text{NO}_2$
19	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{NO}_2$
	$\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{Cl}^-, \text{FeO}_4^{2-}$
20	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Cl}_2$
	$\text{FeCl}_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{BiO}^+$
21	$\text{SnCl}_2 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Sn}^{4+}, \text{As}$
	$\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}, \text{S}^{2-}$

22	$\text{SO}_2 + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S}, \text{NO}$
23	$\text{KBrO} + \text{MnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Br}^-, \text{MnO}_4^{2-}$
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$
24	$\text{NaCrO}_2 + \text{NaClO} + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
	$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+}, \text{NO}_3^-$
25	$\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sn}^{4+}, \text{Cr}^{3+}$
	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{N}_2$
26	$\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
27	$\text{HNO}_3 + \text{Ni} \rightarrow \text{N}_2\text{O}, \text{Ni}^{2+}$
	$\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Mn}^{2+}, \text{Cl}_2$
28	$\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{HCl} + \text{Ni}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ni}^{2+}, \text{Cl}_2$
29	$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2, \text{NO}_3^-$
	$\text{SnCl}_2 + \text{KBrO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Sn}^{4+}, \text{Br}^-$
30	$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$
	$(\text{BiO})_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{BiO}_3^-, \text{Br}^-$

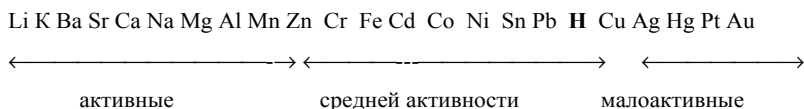
8.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С РАСТВОРАМИ КИСЛОТ, ЩЕЛОЧЕЙ И ВОДОЙ

Все химические взаимодействия металлов относятся к окислительно-восстановительным. Строением атомов металлов обусловлено, что металлы – типичные восстановители, под действием среды окисляются, в образующихся продуктах окисления (оксидах, гидроксидах, солях) проявляют положительную степень окисления.

Электрохимический ряд напряжений (активности, стандартных электродных потенциалов) металлов – последовательность, в которой металлы

расположены в порядке увеличения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар Me^{n+}/Me (ослабления восстановительных свойств).

Единственный неметалл в ряду напряжений, водород, имеет общее с металлами свойство – способность образовывать положительно заряженные ионы. В соответствии с положением в электрохимическом ряду напряжений металлы можно условно разделить на три группы:



Значения стандартных электродных потенциалов металлов (точнее окислительно-восстановительных пар Me^{n+}/Me) приведены в таблице П. 6.

Возможность окисления металлов под действием воды, растворов кислот и щелочей определяется выполнением условия $E_{\text{окислителя}} > E_{\text{восстановителя}}$. Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых металлов, а также водорода, воды и кислорода в различных средах приведены в таблице П. 6. Реальное протекание реакции, помимо соотношения потенциалов окислителя и восстановителя, определяет кинетика процесса. Процесс окисления в отдельных случаях тормозится вследствие образования оксидных или солевых пленок на поверхности металла. Такое явление называют *пассивацией* металла. Пассивации могут подвергаться, в зависимости от условий, очень многие металлы (алюминий, хром, титан, никель, железо, магний и др.).

8.5.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С КИСЛОТАМИ

В растворах кислот окислителями могут быть:

- ионы водорода H^+ (HCl , H_2SO_4 разбавленная и др.),
- кислотные остатки (HNO_3 , H_2SO_4 концентрированная и др.),
- растворенный кислород.

Пример 1

Взаимодействие цинка с разбавленной серной кислотой.



- Значения окислительно-восстановительных потенциалов (в кислой среде):

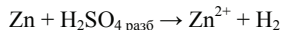
$$E_{\text{в-ля}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В},$$

$$E_{\text{ок-ля}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В},$$

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0, \text{ т. е. } E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}, \text{ реакция возможна.}$$

- Продукты реакции: окисления цинка – ионы Zn^{2+} ; восстановления ионов водорода – H_2 .

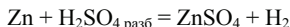
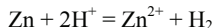
Молекулярно-ионная схема реакции:



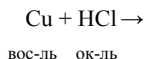
- Уравнения полуреакций:



- Ионное и молекулярное уравнения:

*Пример 2*

Медь в растворе соляной кислоты.



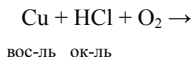
- Значения окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E_{\text{в-ля}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В},$$

$$E_{\text{ок-ля}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В},$$

$$E_{\text{ок-ля}} < E_{\text{в-ля}}, \text{ реакция невозможна.}$$

Если в растворе кислоты присутствует растворенный кислород, он может быть окислителем.



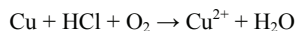
- Значения окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E_{\text{в-ля}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В},$$

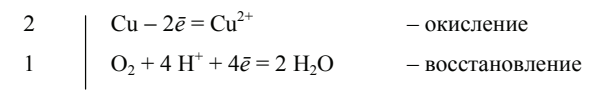
$$E_{\text{ок-ля}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,22 \text{ В},$$

$$E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}, \text{ реакция возможна.}$$

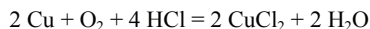
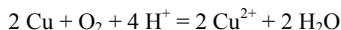
- Продукты реакции: окисления меди – ионы Cu^{2+} ; восстановления кислорода – H_2O .



- Уравнения полуреакций:

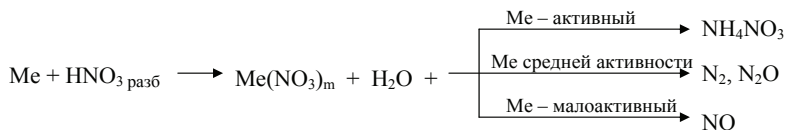
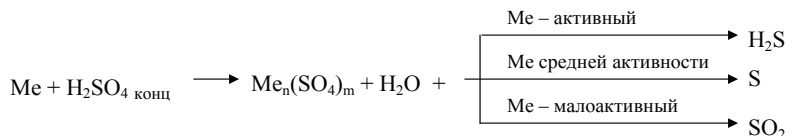


- Ионное и молекулярное уравнения:



В азотной и концентрированной серной кислотах окислителями являются анионы NO_3^- и SO_4^{2-} . Продукты восстановления аниона зависят от активности металла.

Условные схемы взаимодействия металлов с серной (концентрированной) и азотной (разбавленной и концентрированной) кислотами:



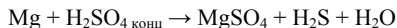
В данных реакциях обычно образуется смесь продуктов восстановления анионов. Концентрированные кислоты – серная, азотная, на некоторые металлы оказывают пассивирующее действие. К примеру, с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре не реагируют железо, хром, никель, титан. При нагревании пассивация во многих случаях устраняется. Самые малоактивные металлы – золото, платина – с серной и азотной кислотами не взаимодействуют.

Пример 3

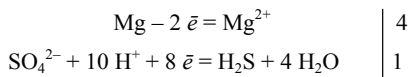
Взаимодействие магния с концентрированной серной кислотой.



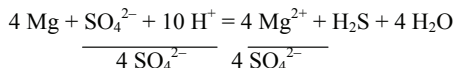
- Mg – активный металл, согласно схеме:



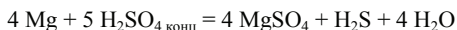
- Уравнения полуреакций и ионное уравнения:



- Ионное уравнение и баланс противоионов:



- Молекулярное уравнение



8.5.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С ВОДОЙ И РАСТВОРАМИ ЩЕЛОЧЕЙ

Окислителями при действии воды и растворов щелочей на металлы могут быть вода или растворенный в ней кислород.

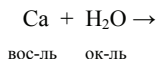
Полуреакция восстановления воды (окислителя):



Следовательно, реагировать с водой могут те металлы, потенциал которых (в нейтральной среде) менее $-0,41 \text{ В}$. Практически в воде растворяются щелочные и щелочноземельные металлы, а такие металлы, как алюминий, цинк, хром, титан, с водой не реагируют из-за явления пассивации.

В растворах щелочей окислительная способность воды уменьшается, окислительно-восстановительный потенциал уменьшается, $E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,83 \text{ В}$ при $\text{pH} = 14$ (в щелочной среде). Другая особенность взаимодействия с растворами щелочей – в них не происходит пассивации металлов, оксиды которых амфотерны, что обусловлено растворением пассивирующих пленок на металлах. В результате алюминий, цинк, олово растворяются в щелочах даже при отсутствии растворенного кислорода.

Пример 4. Взаимодействие кальция с водой.



- Значения окислительно-восстановительных потенциалов:

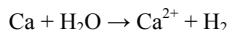
$$E_{\text{в-ля}} = E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^0 = -2,87 \text{ В},$$

$$E_{\text{ок-ля}} = E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,41 \text{ В},$$

$$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} > E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}, \text{ т. е. } E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}, \text{ реакция возможна.}$$

- Продукты реакции: окисления кальция – ионы Ca^{2+} ; восстановления воды – H_2 .

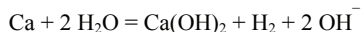
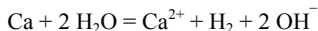
Молекулярно-ионная схема реакции:



- Уравнения полуреакций:



- Ионное и молекулярное уравнения:



Пример 5. Взаимодействие алюминия с раствором щелочи.



вос-ль ок-ль

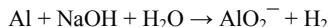
- Значения окислительно-восстановительных потенциалов (среда щелочная):

$$E_{\text{в-ля}} = E_{\text{AlO}_2^-/\text{Al}}^0 = -2,36 \text{ В},$$

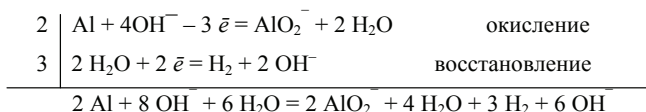
$$E_{\text{ок-ля}} = E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,83 \text{ В},$$

$$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} > E_{\text{AlO}_2^-/\text{Al}}^0, \text{ т. е. } E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}, \text{ реакция возможна.}$$

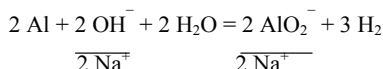
- Оксид алюминия амфотерен, пассивации металла в растворе щелочи не наблюдается. Продукты реакции: окисления алюминия – ионы AlO_2^- ; восстановления воды – H_2 .



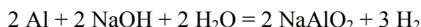
- Уравнения полуреакций и их суммирование:



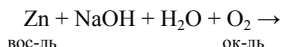
- Ионное уравнение и баланс противоионов:



- Молекулярное уравнение:



Пример 5. Взаимодействие цинка с раствором щелочи, содержащим растворенный кислород.



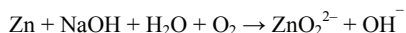
- Значения окислительно-восстановительных потенциалов (среда щелочная):

$$E_{\text{в-ля}} = E_{\text{ZnO}_2^{2-}/\text{Zn}}^0 = -1,22 \text{ В},$$

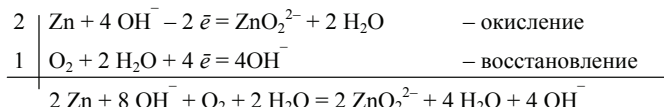
$$E_{\text{ок-ля}} = E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = +0,40 \text{ В},$$

$$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} > E_{\text{ZnO}_2^{2-}/\text{Zn}}^0, \text{ т. е. } E_{\text{ок-ля}} > E_{\text{в-ля}}, \text{ реакция возможна.}$$

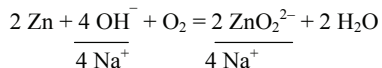
- Оксид цинка амфотерен, пассивации металла в растворе щелочи не наблюдается. Продукты реакции: окисления цинка – ионы ZnO_2^{2-} , восстановления кислорода – OH^- .



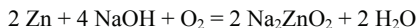
- Уравнения полуреакций и их суммирование:



- Ионное уравнение и баланс противоионов:



- Молекулярное уравнение:



8.6. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ

«ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С РАСТВОРАМИ КИСЛОТ, ЩЕЛОЧЕЙ И ВОДОЙ»

Допишите правую часть схемы предлагаемого взаимодействия, используя данные табл. П. 5, П. 6, запишите электронно-ионные уравнения полуреакций, ионное и молекулярное уравнения реакции.

1	Be + HNO ₃ (РАЗБ.)	16	Sr + H ₂ O
2	Be + HNO ₃ (КОНЦ.)	17	Zn + HCl + O ₂
3	Zn + HNO ₃ (РАЗБ.)	18	Sn + H ₂ SO ₄ (КОНЦ.)
4	Mg + H ₂ O	19	Al + NaOH + H ₂ O + O ₂
5	Cu + HNO ₃ (КОНЦ.)	20	Zn + H ₂ SO ₄ (КОНЦ.)
6	Sn + HCl + O ₂	21	Mn + HNO ₃ (КОНЦ.)
7	Cr + NaOH + H ₂ O + O ₂	22	Zn + NaOH + H ₂ O + O ₂
8	Ca + H ₂ O	23	Pb + HNO ₃ (КОНЦ.)
9	Sn + H ₂ SO ₄ (РАЗБ.) + O ₂	24	Cd + H ₂ SO ₄ (РАЗБ.) + O ₂
10	Cr + NaOH + H ₂ O	25	Mg + HNO ₃ (РАЗБ.)
11	Pb + NaOH + H ₂ O + O ₂	26	Zn + NaOH + H ₂ O
12	Cu + HNO ₃ (РАЗБ.)	27	Pb + HNO ₃ (РАЗБ.)
13	Zn + H ₂ SO ₄ (РАЗБ.) + O ₂	28	Cu + H ₂ SO ₄ (КОНЦ.)
14	Al + NaOH + H ₂ O	29	Sn + NaOH + H ₂ O + O ₂
15	Ba + H ₂ O	30	Al + HCl + O ₂

8.7. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия – самопроизвольное нежелательное разрушение металла в результате его взаимодействия с окружающей средой.

При коррозии металл (восстановитель) окисляется под действием окислителя, являющегося компонентом среды, т. е. коррозия – окислительно-восстановительный процесс.

По механизму протекания коррозионного процесса выделяют *химическую* и *электрохимическую* коррозию.

Химическая коррозия проходит в среде неэлектролита путем непосредственного перехода электронов от атомов металла к окислителю. Наиболее распространенные виды химической коррозии – газовая коррозия и коррозия в среде неэлектролита (бензина, нефти, органических растворителей).

Газовая коррозия наблюдается в агрессивных газах (хлоре, кислороде, оксидах серы, азота) и парах без конденсации влаги на поверхности металла, обычно при высоких температурах. Этому виду коррозии подвергаются режущий инструмент, лопатки газовых турбин, детали реактивных двигателей.

Пример коррозии в среде неэлектролита – коррозия в жидком топливе (разрушение деталей двигателей внутреннего сгорания и т. д.).

Электрохимическая коррозия проходит в среде электролита, ее отличие – разделение в пространстве процессов окисления и восстановления. Этот тип коррозии более распространен, ей подвергаются металлические конструкции в почвенных, речных и морских водах, в растворах солей, кислот, щелочей, в атмосфере под адсорбированными пленками влаги и т. д. Электрохимическая коррозия осуществляется при наличии разности потенциалов участков металлической поверхности.

Основные причины электрохимической коррозии (возникновения разности потенциалов):

- контакт разнородных металлов,

- микронапряжения в металлическом изделии,
- неоднородность механической или термической обработки металлической поверхности,
- наличие неметаллических включений и загрязнений (графита, карбидов, пятен краски на поверхности и т. д.),
- разность температур участков металлической поверхности.

Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды называют коррозионной стойкостью. Коррозионную стойкость определяют качественно и количественно – скоростью коррозии в данных условиях, группой или баллом стойкости по принятой шкале. Металлы, обладающие высокой коррозионной стойкостью, называют коррозионно стойкими.

8.7.1. Анодный и катодный процессы при электрохимической коррозии

При электрохимической коррозии выделяют два взаимосвязанных процесса: анодный и катодный.

- *Анодный процесс* – окисление металла, проходит на участках изделий с меньшим потенциалом в данной среде. Анодные участки разрушаются.
- *Катодный процесс* – восстановление окислителя, находящегося в растворе или расплаве электролита, происходит на участках изделий с большим потенциалом в данной среде. Катодные участки химически не изменяются. Они служат проводниками электронов от анодных участков к окислителю, чем усиливают коррозию анодных участков. Более подробно это будет рассмотрено далее на конкретных примерах.

Окислители при коррозии принято называть деполаризаторами. Коррозию с участием наиболее распространенных окислителей – растворенного кислорода и ионов водорода (кислоты или воды) соответственно – называют коррозией с *кислородной и водородной* деполаризацией. Уравнения катодных процессов приведены в таблице.

Уравнения катодного процесса при коррозии	
с водородной деполяризацией (в отсутствие растворенного O ₂)	с кислородной деполяризацией (в присутствии растворенного O ₂)
кислая среда	
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2 \quad (1)$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O} \quad (3)$
нейтральная и щелочная среда	
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \quad (2)$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^- \quad (4)$

Окислительно-восстановительные потенциалы кислорода и водорода в различных средах (точнее, соответствующих окислительно-восстановительных пар) указаны в таблице.

Кислая среда (pH = 0)		Нейтральная среда (pH = 7)		Щелочная среда (pH = 14)	
Ок/Вс	E ⁰ , В	Ок/Вс	E ⁰ , В	Ок/Вс	E ⁰ , В
2H ⁺ /H ₂	0,00	2H ₂ O/H ₂	-0,41	2H ₂ O/H ₂	-0,83
O ₂ /2H ₂ O	+1,22	O ₂ /4OH ⁻	+0,81	O ₂ /4OH ⁻	+0,40

Окислительные свойства кислорода выше окислительных свойств иона водорода (или воды). В присутствии кислорода в растворе коррозия необязательно будет проходить за счет кислородной деполяризации, так как концентрация растворенного кислорода, как правило, невелика. Установлено, что при pH ≥ 7, т. е. в нейтральных и щелочных растворах, процесс обычно протекает с кислородной деполяризацией – уравнение (4), в кислых средах – преимущественно с водородной деполяризацией – уравнение (1).

Коррозия, как и любой окислительно-восстановительный процесс, может осуществляться только при условии, что потенциал окислителя больше потенциала восстановителя (металла анодных участков).

8.7.2. КОРРОЗИЯ ПРИ КОНТАКТЕ РАЗНОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Один из распространенных случаев электрохимической коррозии – процессы, происходящие при наличии контакта двух металлов, находящихся в

растворе электролита. Такую пару металлов (M_1 и M_2) называют *гальванопарой* и обозначают M_1/M_2 .

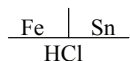
Упрощенное описание коррозионного процесса с участием гальванопар целесообразно выполнять в следующей последовательности.

- Выписать значения потенциалов металлов в данной среде, определить анод (металл – с меньшим значением потенциала) и катод (металл – с большим значением потенциала).
- Выписать значение потенциала возможного окислителя (деполяризатора).
- Оценить возможность процесса сравнением потенциалов окислителя и восстановителя.
- Написать уравнения полуреакций:
 - анодной – окисления материала анода;
 - катодной – восстановления окислителя.
- Суммировать уравнения полуреакций, написать ионное и молекулярное уравнения окислительно-восстановительной реакции, протекающей при гальванокоррозии.
- Указать на условной схеме гальванопары направление перемещения электронов.

Пример 1. Рассмотрите процесс коррозии луженого (покрытого оловом) железа при условии нарушения сплошности покрытия в кислой среде в отсутствие растворенного кислорода.

Решение

При условии нарушения сплошности покрытия образуется гальванопара, ее условная схема



- Значения потенциалов металлов

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}; \quad E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}.$$

Fe – анод гальванопары (А) – восстановитель, окисляется;

Sn – катод гальванопары (К).

- Возможный окислитель – ионы водорода кислоты, $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$.

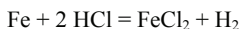
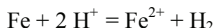
- Сравнение потенциалов окислителя и восстановителя

$E_{2H^+/H_2}^0 > E_{Fe^{2+}/Fe}^0$, т. е. коррозия железа возможна.

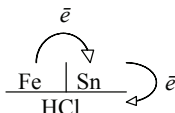
- Уравнения полуреакций

A:	$Fe - 2\bar{e} = Fe^{2+}$	– окисление
K(Sn):	$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$	– восстановление

- Ионное и молекулярное уравнения:



- Направление перемещения электронов на условной схеме гальванопары (от участка с меньшим потенциалом к участку с большим потенциалом):

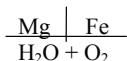


В гальванопаре «олово – железо» в кислой среде разрушается железо, на олове выделяется водород.

Пример 2. Рассмотрите процесс коррозии с кислородной деполяризацией во влажном воздухе гальванопары Mg/Fe.

Решение

Условная схема гальванопары



- Значения потенциалов металлов

$E_{Mg(OH)_2/Mg} = -2,38 \text{ В}; \quad E_{Fe(OH)_2/Fe} = -0,46 \text{ В}.$

Mg – анод гальванопары (А) – восстановитель, окисляется.

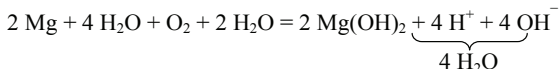
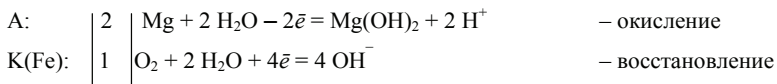
Fe – катод гальванопары (К).

- Окислитель при коррозии с кислородной деполяризацией – кислород,

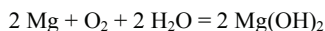
$E_{O_2/4OH^-} = 0,81 \text{ В}.$

$E_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} > E_{\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}}$, коррозия возможна.

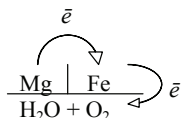
- Уравнения полуреакций



- Молекулярное уравнение:



- Направление перемещения электронов на условной схеме гальванопары:



При контакте разнородных металлов более активный металл подвергается окислению, разрушается. Контакт с менее активным металлом усиливает коррозию более активного металла. Контакт с более активным металлом защищает менее активный металл от коррозионного разрушения.

8.8. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ «КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ»

Рассмотрите коррозию гальванопары, используя потенциалы (табл. П. 7): укажите анод и катод, напишите электронно-ионные уравнения полуреакций анодного и катодного процессов, суммарные ионное и молекулярное уравнения окислительно-восстановительной реакции, протекающей при гальванокоррозии, укажите направление перемещения электронов в системе.

Коррозионная среда		
$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	HCl p-p
1. Fe / Zn	11. Fe / Cu	21. Pb / Zn

2. Fe / Ni	12. Zn / Sn	22. Al / Cu
3. Pb / Fe	13. Cd / Cr	23. Al / Ni
4. Cu / Zn	14. Al / Cu	24. Sn / Cu
5. Zn / Fe	15. Fe / Cr	25. Co / Al
6. Zn / Al	16. Al / Fe	26. Cr / Ni
7. Cr / Cu	17. Pb / Cr	27. Al / Fe
8. Cu / Al	18. Cr / Zn	28. Fe / Mg
9. Zn / Sn	19. Mg / Cd	29. Cr / Bi
10. Co / Mg	20. Zn / Fe	30. Pb / Al

8.9. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз – совокупность процессов, проходящих на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

Электролиз проводят в специальных устройствах – электролизерах. Простейший электролизер состоит из емкости, в которую помещают электролит, и двух электродов, подключаемых к внешнему источнику постоянного тока. Электроды могут быть инертные и активные. В качестве инертных электродов обычно используют графит или платину.

Катод электролизера подключают к *отрицательному* полюсу источника тока, на нем происходит полуреакция *восстановления* ионов или молекул из раствора или расплава электролита (катод – восстановитель).

Анод электролизера подключают к *положительному* полюсу источника тока, на нем происходит полуреакция *окисления* (анод – окислитель). Если анод инертный, окисляются ионы или молекулы из раствора или расплава электролита, если анод активный – материал анода.

Катодная полуреакция проходит при условии

$$E_{\text{к}} < E_{\text{Ок/Вс}},$$

где $E_{\text{к}}$ – потенциал катода;

$E_{\text{Ок/Вс}}$ – потенциал полуреакции;

анодная полуреакция – при условии

$$E_a > E_{\text{Ок/Вс}},$$

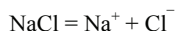
где E_a – потенциал анода.

Под действием внешнего источника тока отрицательно заряженные ионы (анионы) перемещаются к аноду, положительно заряженные ионы (катионы) – к катоду. С увеличением подаваемого на электроды напряжения потенциал катода понижается, а потенциал анода повышается. Когда потенциалы катода и анода достигают значений, необходимых для осуществления катодной и анодной полуреакций, начинается электролиз.

8.9.1. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВОВ СОЛЕЙ

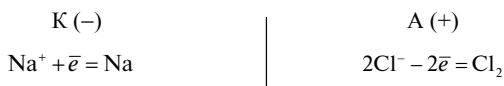
Электролиз расплава NaCl с применением инертных электродов.

В расплаве соль диссоциирует:



При подаче на электроды напряжения происходит направленное перемещение частиц: ионов Na^+ к катоду, а ионов Cl^- – к аноду. При определенном напряжении на катоде происходит восстановление, на аноде – окисление ионов.

Схема электролиза расплава NaCl:

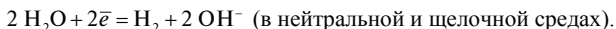
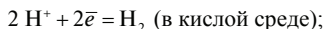
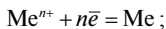


Процесс электролиза расплавов солей используют в промышленности для получения активных металлов: щелочных, щелочноземельных, магния, алюминия.

8.9.2. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

Процессы электролиза водных растворов солей существенно отличаются от процессов электролиза расплавов солей, так как в электродных процессах может участвовать вода.

Катодные процессы. Участниками катодного процесса в растворах солей помимо катионов металлов Me^{n+} могут быть ионы водорода (свободные или в составе молекул воды). Возможные катодные полуреакции заключаются в восстановлении этих частиц:



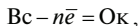
В зависимости от активности металлов существуют три варианта реализации этих процессов:

- электродный потенциал металла имеет положительное значение (например, медь, серебро) – его ионы практически полностью восстанавливаются, выделения водорода не происходит;
- электродный потенциал металла имеет отрицательное значение, но не ниже -1 В (например, железо, цинк) – его ионы могут восстанавливаться одновременно с ионами водорода;
- электродный потенциал металла ниже -1 В (например, алюминий, магний) – восстанавливаются только ионы водорода.

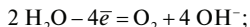
Если в растворе присутствуют катионы нескольких металлов, при повышении напряжения в первую очередь восстанавливаются ионы металлов с бóльшим значением электродного потенциала.

Анодные процессы. На аноде при электролизе водных растворов могут протекать несколько процессов:

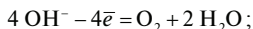
- окисление анионов солей



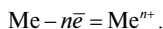
- окисление молекул воды (в нейтральной и кислой средах)



- гидроксид-ионов (в щелочной среде)



- растворение металла электрода (при электролизе с активным анодом)



Анионы, включающие атомы элементов в высшей степени окисления (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др.), на аноде не окисляются. В их присутствии в растворе на инертном аноде окисляются молекулы воды с образованием кислорода.

Если в растворе присутствует несколько анионов, способных к окислению, их разрядка при повышении напряжения происходит в порядке повышения окислительно-восстановительного потенциала.

Перенапряжение при электролизе растворов солей. Практическое осуществление катодной и анодной полуреакций возможно при определенной величине смещения потенциалов электродов от равновесных значений, которую называют катодным ($\Delta E_{\text{к}}$) и анодным ($\Delta E_{\text{а}}$) перенапряжением:

$$\Delta E_{\text{к}} = E_{\text{к}} - E_{\text{Ок/Вс}},$$

$$\Delta E_{\text{а}} = E_{\text{а}} - E_{\text{Ок/Вс}}.$$

Катионы металлов в растворах солей разряжаются на катоде с небольшим перенапряжением, то есть при потенциалах, близких к значениям $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$.

Незначительно также перенапряжение при разрядке на аноде анионов бескислородных кислот (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}).

Более высокое значение перенапряжения характерно для полуреакций с участием воды. Анализ характера электродных процессов при электролизе водных растворов солей можно проводить с учетом усредненных значений потенциалов полуреакций выделения водорода и кислорода, т. е.

$$E_{2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{выд}} \approx -1 \text{ В}; \quad E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^{\text{выд}} \approx +1,8 \text{ В}.$$

8.10. ЗАКОН ФАРАДЕЯ

Количественные соотношения при электролизе были установлены Фарадеем.

Закон Фарадея: масса веществ, которые образуются или растворяются на электродах, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

На основании закона получена формула для расчета массы веществ, выделяющихся на электродах при пропускании через раствор электрического тока.

$$m = M \frac{It}{nF},$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, г;

M – молярная масса вещества, выделившегося на электроде, г/моль;

I – сила тока, А;

t – время, с;

n – число электронов, участвующих в электродной полуреакции;

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль.

Объем выделяющихся газообразных продуктов при нормальных условиях определяют по формуле

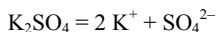
$$V = V_m \frac{It}{nF},$$

где V – объем выделяющегося газа, л;

V_m – молярный объем газа при нормальных условиях, равный 22,4 л/моль.

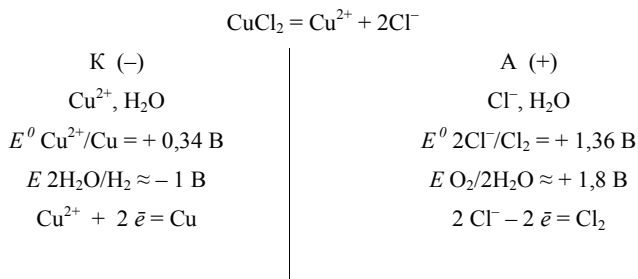
8.11. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ И ОФОРМЛЕНИЯ ЗАДАНИЙ

Пример 1. Рассмотрите схему электролиза раствора сульфата калия с инертными электродами.

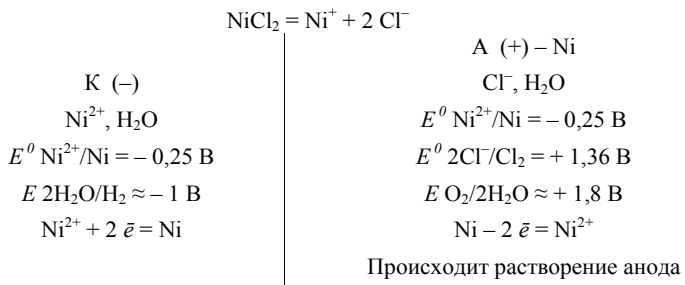


К (–)	А (+)
$\text{K}^+, \text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$
$E^0 \text{K}^+/\text{K} = -2,93 \text{ В}$	$E \text{O}_2/2\text{H}_2\text{O} \approx +1,8 \text{ В}$
$E 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 \approx -1 \text{ В}$	Сульфат-ионы не окисляются,
Ионы калия не разряжаются,	происходит окисление воды
происходит восстановление воды	$2 \text{H}_2\text{O} - 4 \bar{e} = \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \bar{e} = \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	

Пример 2. Рассмотрите схему электролиза раствора хлорида меди (II) с инертными электродами. Рассчитайте массу или объем (при нормальных условиях для газов) продуктов, выделяющихся при пропускании в течение 1 часа тока силой 3 А.



Пример 3. Рассмотреть схему электролиза раствора хлорида никеля (II) с никелевым анодом:



8.12. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ «ЭЛЕКТРОЛИЗ»

Рассмотрите катодные и анодные процессы при электролизе водных растворов (отдельно двух растворов) с инертными электродами (для обоснования используйте значения потенциалов табл. II. 6, II. 7, II. 8).

Вариант	Растворы	Вариант	Растворы
1	LiBr, NiSO ₄	16	NiSO ₄ , NaCl
2	K ₃ PO ₄ , ZnCl ₂	17	BeSO ₄ , CuCl ₂
3	Ba(NO ₃) ₂ , CuCl ₂	18	Mg(NO ₃) ₂ , NaI
4	NaCl, Bi(NO ₃) ₃	19	KOH, ZnSO ₄

5	$\text{FeBr}_2, \text{Co}(\text{NO}_3)_2$	20	$\text{CaI}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$
6	$\text{K}_2\text{CO}_3, \text{AgF}$	21	$\text{NaOH}, \text{NaNO}_2$
7	$\text{CoCl}_2, \text{NaNO}_3$	22	$\text{ZnSO}_4, \text{MgCl}_2$
8	$\text{AgNO}_3, \text{CaCl}_2$	23	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{FeCl}_2$
9	$\text{BaCl}_2, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	24	$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2, \text{CoCl}_2$
10	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, \text{KBr}$	25	$\text{MgCl}_2, \text{NaNO}_3$
11	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{SnCl}_2$	26	$\text{CoBr}_2, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
12	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{CdCl}_2$	27	$\text{NiSO}_4, \text{MgCl}_2$
13	$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{NiCl}_2$	28	$\text{NaNO}_2, \text{CuCl}_2$
14	$\text{FeBr}_2, \text{KMnO}_4$	29	KI, BeSO_4
15	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2, \text{ZnCl}_2$	30	$\text{CuCl}_2, \text{K}_3\text{PO}_4$

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

Глинка Н. Л. Общая химия : [учеб. пособие для нехим. спец. вузов] / Н. Л. Глинка. М.: КНОРУС, 2010. 746 с.

Хаханина Т. И. Неорганическая химия : учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по техн. специальностям / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. М.: Юрайт, 2010. 288 с.

Будяк Е. В. Общая химия : учеб.-метод. пособие / Е. В. Будяк. СПб.: Лань, 2011. 384 с.

Павлов Н. Н. Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Н. Н. Павлов. СПб.: Лань, 2011. 527 с.

Павлов Н. Н. Общая и неорганическая химия : учеб. для технол. и хим.-технол. направлений подгот. бакалавров и магистров / Н. Н. Павлов. СПб.; М.; Краснодар: Лань, 2011. 496 с.

Дополнительная литература

Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Н. С. Ахметов. М.: Высшая школа, 2009. 742 с.

Глинка Н. Л. Общая химия : [учеб. пособие] / Н. Л. Глинка. 30-е изд. М.: КНОРУС, 2009. 752 с.

Глинка Н. Л. Общая химия : [учеб. пособие для вузов] / Н. Л. Глинка ; под ред. А. И. Ермакова. Изд. 30-е, испр. М.: Интеграл-Пресс, 2009. 728 с.

Алексашин Ю. В. Общая химия : учеб. пособие / Ю. В. Алексашин, И. Е. Шпак. М.: Дашков и К°, 2009. 256 с.

Коровин Н. В. Общая химия : учебник для вузов / Н. В. Коровин. 3-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2002. 558 с.

Барагузина В. В. Общая и неорганическая химия : учеб. пособие / В. В. Барагузина, И. В. Богомолова, Е. В. Федоренко. М.: РИОР, 2006. 272 с.

Угай Я. А. Общая и неорганическая химия : учеб. пособие для вузов / Я. А. Угай. М.: Высшая школа, 2002. 527 с.

Методические разработки кафедры

Габдуллин А. Н. Химия : учебное пособие / А. Н. Габдуллин, Е. Г. Печерских, Е. В. Никитина. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 70 с.

Пантюхина М. И. Общая химия : учебно-методическое пособие / М. И. Пантюхина, О. А. Неволлина, Е. А. Никоненко, Л. М. Бабушкина. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 92 с.

Аскарова Л. Х. Химия : учебное пособие / Л. Х. Аскарова. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 80 с.

Никоненко Е. А. Химия : учебно-методическое пособие / Е. А. Никоненко, М. П. Колесникова, Н. В. Шопперт. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 108 с.

Вайтнер В. В. Химия : учебное пособие / В. В. Вайтнер. Екатеринбург: УрФУ, 2013. – 92 с.

Никоненко Е. А. Химия : учебное пособие / Е. А. Никоненко, М. П. Колесникова, Н. В. Шопперт. Екатеринбург: УрФУ, 2010. 125 с.

Никоненко Е. А. . Химия : учебное пособие / Е. А. Никоненко, В. В. Вайтнер. Екатеринбург: УрФУ, 2008. 83 с.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

[illegible]

Таблица П. 2

РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

АНИОНЫ	КАТИОНЫ																								
	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Bi ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺	
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	-	Н	М	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	Н	Н	Р	Н
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Н	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Н	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Н	М	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	-	-	-	Р	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	М	Н	-	-	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Р	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	-	-	-	-	Р	Р	М	М	-	-	-	-	-	-	-
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	Р	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	М	Н	-	-	Н	Н	-	Н	Н	Н	-	Н	М	Н	Н	-	-
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SiO ₃ ²⁻	Н	Р	Р	Р	Р	Н	-	М	Н	Н	-	-	Н	Н	-	-	-	-	Н	Н	-	Н	Н	-	-

Р – растворимые М – малорастворимые Н – нерастворимые "-"- – разлагаются водой или не существуют

Таблица П. 3

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНТРОПИИ

НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ $P = 101325 \text{ Па}$ и $T = 298 \text{ К}$

Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К	Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$	-1676,0	50,9	$\text{H}_2\text{S}(\text{г})$	-21	205,7
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$	-3434,0	239,2	$\text{MgO}(\text{к})$	-601,6	27
$\text{BaCO}_3(\text{к})$	-1202	112,1	$\text{NH}_3(\text{г})$	-46	192,6
$\text{BaO}(\text{к})$	-557,97	70,29	$\text{NO}(\text{г})$	+90,3	210,6
$\text{CaO}(\text{к})$	-635,5	38	$\text{NO}_2(\text{г})$	+33,9	240
$\text{CaCO}_3(\text{к})$	-1205,0	91,7	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$	+9,2	304,4
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{к})$	-987	83,7	$\text{N}_2\text{O}(\text{г})$	+82,01	219,83
$\text{CaSO}_4(\text{к})$	-1424	106,7	$\text{SO}_2(\text{г})$	-296,0	248,5
$\text{CH}_4(\text{г})$	-74,9	186,0	$\text{SO}_3(\text{г})$	-395,2	256,2
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$	-89,7	229,5	$\text{ZnS}(\text{к})$	-210,0	57,7
$\text{CO}(\text{г})$	-110,5	197,5	$\text{ZnO}(\text{к})$	-349,0	43,5
$\text{CO}_2(\text{г})$	-393,3	213,7	$\text{Al}(\text{к})$	0	28,3
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{к})$	-166,5	93	$\text{Cu}(\text{к})$	0	33
$\text{Cu}_2\text{S}(\text{к})$	-82,0	121	$\text{C}_{(\text{графит})}$	0	5,7
$\text{CuO}(\text{к})$	-156	43	$\text{Cl}_2(\text{г})$	0	223
$\text{FeO}(\text{к})$	-263,8	58,8	$\text{Fe}(\text{к})$	0	27
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$	-822,1	87,5	$\text{H}_2(\text{г})$	0	130,5
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к})$	-1117,1	146,2	$\text{I}_2(\text{г})$	62,2	260,6
$\text{HCl}(\text{г})$	-91,6	186,8	$\text{Mg}(\text{к})$	0	32,7
$\text{HI}(\text{г})$	25,5	206,3	$\text{N}_2(\text{г})$	0	191,5
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-242	188,7	$\text{O}_2(\text{г})$	0	205
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-286	70	$\text{S}(\text{ромб})$	0	32

Таблица П. 4

НАЗВАНИЯ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

Кислота		Название солей
Название	Формула	
Азотистая	HNO_2	Нитриты
Азотная	HNO_3	Нитраты
Бромоводородная	HBr	Бромиды
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихроматы
Иодоводородная	HI	Иодиды
Кремниевая	H_2SiO_3	Силикаты
Марганцовая	HMnO_4	Перманганаты
Сероводородная	H_2S	Сульфиды
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты
Серная	H_2SO_4	Сульфаты
Тиоциановодородная	HCNS	Тиоцианаты
Угольная	H_2CO_3	Карбонаты
Уксусная	CH_3COOH	Ацетаты
Фосфорная	H_3PO_4	Фосфаты
Фтороводородная	HF	Фториды
Хлороводородная (соляная)	HCl	Хлориды
Хлорноватистая	HClO	Гипохлориты
Хлористая	HClO_2	Хлориты
Хлорноватая	HClO_3	Хлораты
Хлорная	HClO_4	Перхлораты
Хромовая	H_2CrO_4	Хроматы
Циановодородная	HCN	Цианиды

Таблица П. 5

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИИАЦИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ $T = 298\text{ K}$

Вещество	K_d	Вещество	K_d
HCOOH	$K = 1,77 \cdot 10^{-4}$	H_3PO_4	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$
CH_3COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$		$K_2 = 6,23 \cdot 10^{-8}$
HCN	$K = 7,9 \cdot 10^{-12}$		$K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$
H_2CO_3	$K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}$	HAlO_2	$K = 6 \cdot 10^{-13}$
	$K_2 = 5,61 \cdot 10^{-11}$	H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
HF	$K = 6,61 \cdot 10^{-4}$		$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$
HNO_2	$K = 4 \cdot 10^{-4}$		$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
H_2SO_3	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$	HClO	$K = 5 \cdot 10^{-8}$
	$K_2 = 5 \cdot 10^{-6}$	HBrO	$K = 2,5 \cdot 10^{-9}$
H_2S	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$	HIO	$K = 2,3 \cdot 10^{-11}$
	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$K = 1,79 \cdot 10^{-5}$
H_2SiO_3	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$	Al(OH)_3	$K_1 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
	$K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$	Zn(OH)_2	$K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$
Fe(OH)_2	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$		$K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$
Fe(OH)_3	$K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$	Cd(OH)_2	$K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$
	$K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$	Cr(OH)_3	$K_3 = 1 \cdot 10^{-10}$
Cu(OH)_2	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$	Pb(OH)_2	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$
Ni(OH)_2	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$		$K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$

Таблица П. 6

**СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
МЕТАЛЛОВ**

Электродная реакция	E^0 , В	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,045	$\text{Ti}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Ti}$	-0,330
$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	-2,925	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,280
$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,925	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	-2,923	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-2,906	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sr}$	-2,890	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$	-0,036
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,866	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	+0,000
$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,714	$\text{Sn}^{4+} + 4\bar{e} = \text{Sn}$	+0,020
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,363	$\text{Sb}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Sb}$	+0,200
$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Be}$	-1,847	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,662	$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}$	+0,520
$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}$	-1,628	$\text{Rh}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Rh}$	+0,760
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,180	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,854
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	+0,987
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,440	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,19
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,403	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,498

Таблица П. 7

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ВОДОРОДА, КИСЛОРОДА
И МЕТАЛЛОВ В РАЗНЫХ СРЕДАХ**

Кислая среда (pH = 0)		Нейтральная среда (pH = 7)		Щелочная среда (pH = 14)	
Ox/Red	E^0 , В	Ox/Red	E^0 , В	Ox/Red	E^0 , В
$2H^+/H_2$	0,00	$2H_2O/H_2$	-0,41	$2H_2O/H_2$	-0,83
$O_2/2H_2O$	+1,22	$O_2/4OH^-$	+0,81	$O_2/4OH^-$	+0,40
Mg^{2+}/Mg	-2,36	$Mg(OH)_2/Mg$	-2,38	$Mg(OH)_2/Mg$	-2,69
Al^{3+}/Al	-1,66	$Al(OH)_3/Al$	-1,88	AlO_2^-/Al	-2,36
Zn^{2+}/Zn	-0,76	$Zn(OH)_2/Zn$	-0,81	ZnO_2^{2-}/Zn	-1,22
Cr^{3+}/Cr	-0,74	$Cr(OH)_3/Cr$	-0,93	CrO_2^-/Cr	-1,32
Fe^{2+}/Fe	-0,44	$Fe(OH)_2/Fe$	-0,46	$Fe(OH)_2/Fe$	-0,87
Cd^{2+}/Cd	-0,40	$Cd(OH)_2/Cd$	-0,41	$Cd(OH)_2/Cd$	-0,82
Co^{2+}/Co	-0,28	$Co(OH)_2/Co$	-0,32	$Co(OH)_2/Co$	-0,73
Ni^{2+}/Ni	-0,25	$Ni(OH)_2/Ni$	-0,30	$Ni(OH)_2/Ni$	-0,72
Sn^{2+}/Sn	-0,14	$Sn(OH)_2/Sn$	-0,50	SnO_2^{2-}/Sn	-0,91
Pb^{2+}/Pb	-0,13	$Pb(OH)_2/Pb$	-0,14	PbO_2^{2-}/Pb	-0,54
Bi^{3+}/Bi	+0,21	BiO^+/Bi	-0,04	$Bi_2O_3/2Bi$	-0,45
Cu^{2+}/Cu	+0,34	$Cu(OH)_2/Cu$	+0,19	$Cu(OH)_2/Cu$	-0,22

Таблица П. 8

**СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ (298 К)**

Ох/Red		E^0 , В	Ох/Red		E^0 , В
Au^{3+}	Au	+1,50	MnO_4^-	MnO_4^{2-}	+0,56
Au^+	Au	+1,68	MnO_4^-	MnO_2	+1,69
$\text{Br}_2(\text{ж})$	Br^-	+1,09	MnO_4^-	Mn^{2+}	+1,51
BrO_3^-	Br^-	+0,61	MnO_4^{2-}	MnO_2	+1,29
BrO^-	Br^-	+0,45	NO_3^-	NO_2	+0,77
BrO	Br_2	+0,76	NO_3^-	NO_2^-	+0,84
$\text{Cl}_2(\text{жид})$	Cl^-	+1,36	PbO_2	Pb^{2+}	+1,45
ClO_4^-	Cl_2	+1,39	S	S^{2-}	-0,47
ClO_3^-	Cl_2	+1,47	SO_4^{2-}	H_2SO_3	+0,17
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}	+1,33	SO_4^{2-}	S	+0,36
CrO_4^{2-}	CrO_2^-	-0,16	SO_4^{2-}	S^{2-}	+0,15
F_2	F^-	+2,87	SO_4^{2-}	H_2S	+0,30
Fe^{3+}	Fe	-0,04	PO_4^{3-}	P(красный)	-0,13
Fe^{2+}	Fe	-0,44	Sn^{4+}	Sn	+0,01
Fe^{3+}	Fe^{2+}	+0,77	Sn^{4+}	Sn^{2+}	+0,15
FeO_4^{2-}	Fe^{3+}	+1,70	SnO_3^{2-}	Sn^{2+}	+0,84
$\text{I}_2(\text{жид})$	I^-	+0,54	Ti^{4+}	Ti^{2+}	-0,09
IO^-	I^-	+0,49	TiO_2	Ti^{2+}	-0,50
IO_4^-	IO_3^-	+1,65	VO^{2+}	V^{2+}	+0,34
IO_3^-	I_2	+1,19	V^{3+}	V^{2+}	-0,25

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ	3
1. СТРОЕНИЕ АТОМА	5
1.1. Современные представления о строении атома	5
1.2. Квантовые числа	6
1.3. Основные закономерности распределения электронов в атоме	8
1.4. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева	10
1.5. Примеры решения и оформления заданий	10
1.6. Контрольные задания	12
2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	14
2.1. Основные понятия химической термодинамики	14
2.2. Внутренняя энергия. Первое начало термодинамики	14
2.3. Тепловые эффекты химических реакций. Энтальпия	15
2.4. Основы термохимии. Термохимические уравнения	16
2.5. Термохимические расчеты. Закон Гесса	17
2.6. Энтропия	19
2.7. Энергия Гиббса. Термодинамическая возможность прохождения химической реакции	20
2.8. Влияние температуры на направление химической реакции.	22
2.9. Примеры решения заданий	23
2.10. Контрольные задания	25
3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	27
3.1. Скорость реакций в гомогенных и гетерогенных системах	27
3.2. Влияние различных факторов на скорость химических реакций	28
4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	31
4.1. Основные понятия	31
4.2. Закон действующих масс	31
4.3. Влияние различных факторов на состояние химического равновесия. Принцип Ле Шателье	32

4.4. Примеры решения заданий	35
4.5. Контрольные задания	35
5. РАСТВОРЫ	37
5.1. Основные понятия. Классификация растворов	37
5.2. Основные способы выражения концентрации растворов	38
5.3. Примеры решения заданий	39
5.4. Контрольные задания	42
6. КЛАССИФИКАЦИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	47
6.1. Простые и сложные вещества	47
6.2. Оксиды	47
6.2.1. Основные оксиды	48
6.2.2. Кислотные оксиды	49
6.2.3. Амфотерные оксиды	49
6.3. Гидроксиды	50
6.3.1. Основания	50
6.3.2. Кислоты	51
6.3.3. Амфотерные гидроксиды	52
6.4. Соли	53
6.4.1. Средние соли	53
6.4.2. Кислые соли	54
6.4.3. Основные соли	55
6.5. Примеры решения заданий	56
7. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	61
7.1. Электролитическая диссоциация	61
7.2. Сильные и слабые электролиты	61
7.3. Диссоциация сильных электролитов	62
7.4. Диссоциация слабых электролитов. Константа диссоциации	62
7.5. Диссоциация кислых и основных солей	64
7.6. Реакции обмена в растворах электролитов	65
7.7. Примеры решения заданий	66
7.8. Контрольные задания	71
7.9. Ионное произведение воды. Водородный показатель	76

7.10. Гидролиз солей.....	77
7.11. Степень гидролиза и ее зависимость от различных факторов....	79
7.12. Примеры решения заданий	80
7.13. Контрольные задания	83
8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	85
8.1. Основные определения.....	85
8.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	87
8.2.1. Правила составления полуреакций в разных средах	87
8.2.2. ОВР в кислой среде	88
8.2.3. ОВР в щелочной среде	89
8.2.4. ОВР в нейтральной среде	91
8.3. Примеры решения заданий	93
8.4. Задания для самостоятельной подготовки.....	96
8.5. Взаимодействие металлов с растворами кислот, щелочей и водой	100
8.5.1. Взаимодействие металлов кислотами	101
8.5.2. Взаимодействие металлов с водой и растворами щелочей	104
8.6. Контрольные задания по теме «Взаимодействие металлов с растворами кислот, щелочей и водой»	106
8.7. Коррозия металлов.....	107
8.7.1. Анодный и катодный процессы при электрохимической коррозии	108
8.7.2. Коррозия при контакте разнородных металлов	110
8.8. Контрольные задания по теме «Коррозия металлов».....	113
8.9. Электролиз.....	113
8.9.1. Электролиз расплавов солей	114
8.9.2. Электролиз водных растворов солей.....	115
8.10. Закон Фарадея	117
8.11. Примеры решения и оформления заданий	118
8.12. Контрольные задания	119
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	120
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	122

